

Lichtinduzierte Umwandlungen
instabiler Moleküle
in Tieftemperaturmatrizen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

MARCO NONELLA

von S. Antonino TI und Kilchberg ZH

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. J. Robert Huber

Zürich 1986

Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507222_0013

Lichtinduzierte Umwandlungen instabiler Moleküle in Tieftemperaturmatrizen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
MARCO NONELLA
von S. Antonino TI und Kilchberg ZH

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. J. Robert Huber

Zürich 1986
Zentralstelle der Studentenschaft

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich hier ganz herzlich danken. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. J. Robert Huber für das Ueberlassen des Themas, für sein Interesse an dieser Arbeit und für seine stete Bereitschaft zu Diskussionen.
- René-Pierre Müller, der mich in die Matrixspektroskopie eingeführt hat.
- Peter Russegger, der mich das Rechnen mit ab-initio Programmen gelehrt hat.
- Hans Hollenstein für einige hilfreiche Diskussionen betreffend der Normalkoordinatenanalyse von Nitramid.
- Eugen Spalinger, Armin Kühne und Janos Ferlesz für die stets prompte Ausführung von Aufträgen.
- dem Rechenzentrum der Universität Zürich, besonders der Gruppe Betrieb unter der Leitung von Herrn Kurt Schmitz, für die grosszügige Zuteilung der Rechenzeit und die stete Hilfsbereitschaft bei vielen aufgetauchten Problemen. Dem RZU sei weiter auch dafür gedankt, dass diese Arbeit mit dem Textverarbeitungssystem SCRIPT geschrieben werden konnte.
- Ueli Brühlmann für viele Einsätze bei experimentellen Schwierigkeiten.
- Rolf Pfister für unzählige Synthesen, für die Erstellung eines Programmes zur Aufnahme von IR-Spektren und für die Ausführung von Experimenten.
- Marianne Möller für viele Hilfeleistungen.
- Claudio Puebla und Emil Roduner für ihre Hinweise für die Benutzung der Programme MONSTERGAUSS resp. MNDO.
- Peter Felder, Martin Dubs, Jürgen Mühlbach, Peter Schmidt und Herbert Stafast für interessante Diskussionen.
- Peter Rutz für die Ausführung elektronischer Arbeiten.
- Beat Keller für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die langjährige Freundschaft.
- dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung.

INHALTSVERZEICHNIS

I.	ZUSAMMENFASSUNG	2
II.	EINLEITUNG	5
III.	EXPERIMENTELLER TEIL	8
1.	Spektrometer	8
2.	Vakuumsystem	8
3.	Kryostat und Aufdampfsystem	8
4.	Bestrahlungsapparatur	9
5.	Substanzen	
5.1.	HNSO (Thionylimid)	10
5.2.	NH_2NO_2 (Nitramid)	10
IV.	THEORETISCHER TEIL	
1.	ab-initio Rechnungen	12
1.1.	Einleitung	12
1.2.	Das Hartree-Fock Modell	13
1.3.	Die Elektronenkorrelation, MCSCF- und CI-Methoden	15
1.3.1.	Die CI-Methode	16
1.3.2.	Die MCSCF-Methode	17
1.4.	Basissätze	18
1.4.1.	Minimaler Basissatz: STO-3G	18
1.4.2.	4-31G Basissatz	18
1.4.3.	DZ Basissatz	19
1.4.4.	Basissätze mit Polarisationsfunktionen: 6-31G*, 6-31G**, DZ+P	19
1.4.5.	Verwendete Basissätze	19
1.4.6.	Verwendete Programme	20

2.	Normalkoordinatenanalyse	
2.1.	Allgemeines	21
2.2.	Die 'transferable valence force field' Methode (TVFF)	23
V.	DAS SYSTEM HSNO	
1.	Bisherige Arbeiten	24
2.	Cis- und trans- HSNO	26
2.1.	UV-, VIS- und IR-induzierte Isomerisierungen von HSNO	26
2.2.	Infrarotspektren und Normalkoordinatenanalyse	32
2.3.	Diskussion	37
3.	Ein neues Molekül: HONS	40
3.1.	Bestrahlung bei 365 nm	40
3.2.	Infrarotspektren und Normalkoordinatenanalyse	44
3.3.	Diskussion	48
4.	Quantenchemische Berechnungen	50
4.1.	Gleichgewichtsgeometrien und Frequenzen	50
4.2.	Relative Energien	51
4.3.	Der Uebergangszustand der Isomerisation HONS $\rightarrow$ HSNO	56
4.4.	Angeregte Zustände von HSNO	60
4.5.	Bemerkungen	63
VI.	NITRAMID	
1.	Nitroxyl (HNO) als Intermediäres	65
2.	Bisherige Arbeiten zu Nitramid	69
3.	IR-Spektren, Normalkoordinatenanalyse und ab-initio Rechnungen	71
4.	Der photochemische Zerfall von Nitramid	82
5.	Dimere von HNO	87
VII.	LITERATUR	91
	LEBENS LAUF	97

An dieser Stelle sei vermerkt, dass die Arbeit über die cis-trans Isomerisierung von HSNO unter der leitenden Mitarbeit von Dr. René Pierre Müller entstanden ist. Die ab-initio Berechnungen von cis- und trans-HSNO standen unter der kritischen Anleitung von Dr. Peter Russegger.

I. ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit beschäftigte sich mit photochemischen Umwandlungen thermodynamisch meist instabiler Moleküle in Tieftemperaturmatrizen. Es konnte gezeigt werden, dass durch energieselektive Bestrahlungen oft Prozesse induziert und Moleküle detektiert werden können, für deren Existenz bei unselektiver, breitbandiger Bestrahlung keine Hinweise gefunden werden. Bei den betrachteten Umwandlungen handelte es sich stets um unimolekulare Prozesse. Einerseits wurden Isomerisierungsreaktionen und andererseits photochemische Zerfälle untersucht. Als wichtige Hilfsmittel für die Zuordnung von Vibrationsfrequenzen dienten Experimente mit isotopen Modifikationen der entsprechenden Moleküle sowie quantenchemische Berechnungen. Letztere beantworteten die Frage, ob eine vermutete Struktur überhaupt einem Minimum auf der Energiehyperfläche entspricht und somit als Photoprodukt möglich ist. Die berechneten Frequenzen gaben Hinweise für die Zuordnung und das ab-initio Kraftfeld lieferte gute Startwerte für die Durchführung einer Normalkoordinatenanalyse.

Nach Bestrahlung von Thionylimid (HNSO , DNSO , H^{15}NSO , D^{15}NSO) mit 250 nm entstehen die Produkte Thionitrosyl-S-Hydroxid (HOSN , DOSN , HOS^{15}N , DOS^{15}N) und die cis- und trans-Form der thionitrosen Säure (HSNO , DSNO , HS^{15}NO , DS^{15}NO). Durch weitere Bestrahlung im Sichtbaren (schmalbandig) oder im Infraroten (breitbandig) wird eine Anreicherung des cis- resp. des trans-Isomeren erreicht. Diese Tatsache erlaubte eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Frequenzen zum cis- oder zum trans-Isomeren. Die endgültige Zuordnung wurde mit einer Normalkoordinatenanalyse abgesichert.

Wird dagegen in den zweiten angeregten Zustand von HSNO bei etwa 365 nm eingestrahlt, so wird ein starker Rückgang von dessen IR-Absorptionen beobachtet. Ein Teil der neu einwachsenden Absorptionen entsprechen Schwingungen, die schon früher dem trans-Isomeren von Thionylimid zugeordnet wurden. Die restlichen Frequenzen mussten jedoch einem neuen Molekül zugeschrieben werden. Die vorerst getroffene Annahme, bei diesem

Molekül handle es sich um trans-HOSN musste fallengelassen werden, nachdem die quantenchemischen Berechnungen zeigten, dass diese Struktur keinem Minimum auf der Potentialfläche entspricht. Für dieses doch erstaunliche Ergebnis konnte bislang keine anschauliche Erklärung gefunden werden. Die neuen IR-Frequenzen wurden schliesslich dem neuen Molekül trans-Thionitrosyl-N-hydroxid (HONS, DONS, HO^{15}NS , DO^{15}NS) zugeordnet. Durch langwellige Bestrahlung mit $\lambda > 530$ nm lässt sich HONS wiederum in HSNO umwandeln, wobei aber immer auch etwas cis-HNSO entsteht. Auch für HONS wurde eine Normalkoordinatenanalyse ausgeführt.

Durch photochemische Umwandlungen ist es in diesem System also möglich, alle "Atomkombinationen", die vom Standpunkt des Chemikers aus gesehen als vernünftig gelten dürfen und sich mittels Strichformeln beschreiben lassen, in mindestens einer Konformation gezielt zu synthetisieren.

Die Untersuchungen an Nitramid (NH_2NO_2 , $^{15}\text{NH}_2\text{NO}_2$, ND_2NO_2 , $^{15}\text{ND}_2\text{NO}_2$) erfolgten mit dem Ziel, dass über die Betrachtung des photochemischen Zerfalles dieses Moleküls Aussagen zum Mechanismus des bimolekularen Zerfalles von HNO gemacht werden könnten. In dieser Arbeit wurden die ersten gut aufgelösten Matrixspektren von Nitramid aufgenommen. Eine neue Zuordnung der Schwingungen mit einer Normalkoordinatenanalyse wurde durchgeführt. Die Bestrahlung von Nitramid mit 250 nm führt zu zwei Produkten. Einerseits entsteht N_2O (^{15}NNO , N^{15}NO), das mit Wasser komplexiert ist und andererseits wird ein Komplex zwischen $(\text{NO})_2$ (O^{15}NNO) und H_2 gebildet. Die Komplexbildung äussert sich in geringen Frequenzverschiebungen gegenüber der freien Spezies.

Nach kurzen Bestrahlungszeiten tauchen eine Reihe von sehr schwachen IR-Absorptionen auf, welche auf die Existenz von Transienten hinweisen. Wenn auch eine eingehende Analyse dieser Absorptionen nicht möglich war, deutet doch die Tatsache, dass die beiden markierten Distickstoffoxide in etwa gleich grossen Mengen gebildet werden, darauf hin, dass der gebildete Zwischenzustand symmetrisch sein muss. Ein Mechanismus für den Zerfall von Nitramid wurde in Analogie zu Methylnitrit postuliert.

In der vorliegenden Arbeit wurde erneut die Eignung der Matrixisolation

zur Untersuchung instabiler Moleküle aufgezeigt. Von Bedeutung ist insbesondere das Auffangen von Zwischenprodukten chemischer Reaktionen. Zur Identifikation dieser Produkte hat sich die Infrarotspektroskopie besonders bewährt. Werden zusätzlich isotope Modifikationen der entsprechenden Moleküle gemessen, so beinhalten solche IR-Spektren einen grossen Informationsgehalt was die Struktur der gefangenen Spezies betrifft. Infolge des grossen M/A-Verhältnisses (≈ 1000) liegen in der Matrix gut getrennte monomere Moleküle vor; die beobachteten Reaktionen laufen somit nach einem unimolekularen Mechanismus ab. Das Auffinden und Charakterisieren von mehreren Zwischenprodukten erlaubt es, einen Einblick in den molekularen Ablauf einer chemischen Reaktion zu gewinnen und somit deren Mechanismus detailliert aufzuklären.

II. EINLEITUNG

Die ersten Matrixexperimente stammten von G.N. Lewis /1a/, der die Phosphoreszenz stark verdünnter aromatischer Moleküle in unterkühlten, nicht-kristallinen, glasartigen Säuren untersuchte. Die Methode wurde in den fünfziger Jahren von der Gruppe von Pimentel /1b/ für infrarotspektroskopische Untersuchungen ausgebaut. Die zu untersuchenden Moleküle wurden nun in starker Verdünnung in einen Edelgasfestkörper eingebaut. Als Matrixmaterialien wurden hauptsächlich Argon, andere Edelgase sowie auch Stickstoff verwendet. Alle diese Substanzen zeichnen sich durch gute Transparenz im IR- wie auch im UV/VIS-Bereich des Spektrums aus und sie sind sehr inert. Die Wechselwirkungen zwischen den eingefrorenen Molekülen und dem Matrixgitter sind meist sehr gering, weshalb sich auch die gemessenen Frequenzen gut mit Daten, die aus Gasphasenexperimenten gewonnen wurden, vergleichen lassen. In neueren Experimenten /1c/ konnte dieser Uebergang vom freien Molekül in der Gasphase zur matrixisolierten Spezies mit Hilfe der Molekularstrahltechnik durch die Erstellung von Clustern mit einer variablen Anzahl von Edelgasatomen sehr schön gezeigt werden. Matrixisolierte Moleküle befinden sich dank der tiefen Temperatur im vibratorischen Grundzustand. Die Translation ist eingefroren und die Rotation ist ausser bei einigen kleinen Molekülen gehindert. Es werden deshalb gut aufgelöste schmalbandige IR-Absorptionen beobachtet.

Die Matrixisolation eignet sich ausgezeichnet zur Untersuchung instabiler Moleküle. Ist die Lebensdauer dieser Moleküle genügend lang, so können sie direkt aufgedampft werden. Andernfalls werden sie kurz vor dem Aufdampfen beispielsweise durch Pyrolysen oder Entladungen generiert. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass eine instabile Spezies in der Matrix selbst durch Bestrahlung mit Licht hergestellt wird. Auf diese Weise konnten Moleküle, Radikale, Ionen und Komplexe untersucht werden. Von grossem Interesse sind heute auch Experimente mit Molekülen, die in der Atmosphärenchemie eine Rolle spielen oder die im Zusammenhang mit der Luftverschmutzung von Bedeutung sind.

In dieser Arbeit wurden zwei Systeme studiert. Der erste Teil befasst sich mit verschiedenen photochemischen Umwandlungen von Thionylimid (HNSO). In früher ausgeführten Experimenten wurden die Bestrahlungen meist völlig unselektiv ohne Verwendung von Filtern oder Monochromatoren ausgeführt. Es zeigte sich, dass durch selektives Einstrahlen gezielt chemische Umwandlungen induziert werden können, was im Falle der gefundenen cis-trans Isomerisierungen auch Informationen für die Zuordnungen von IR-Absorptionen lieferte. Zudem konnte dank diesem Vorgehen das neue Molekül trans-HONS generiert und charakterisiert werden. Dieses System mit seinen 4 Atomen und 32 Elektronen ist weiter auch für ab-initio Rechnungen mit vernünftigen Basissätzen noch zugänglich. Das involvierte Schwefelatom versprach doch einige interessante Resultate bezüglich der Stabilitäten verschiedener Isomere und der elektronisch angeregten Zustände der Thionitrosen Säure (HSNO), die als kleinstes Derivat der Thionitrite gewissermassen als Modellmolekül betrachtet werden kann.

Im zweiten Teil wurde das thermisch instabile Molekül Nitramid (NH_2NO_2), der Prototyp einer Nitro-Amino-Verbindung, untersucht. Die gut aufgelösten Matrixspektren führten zu einer neuen Zuordnung der IR-Frequenzen. Der photochemische Zerfall dieses Moleküls war besonders im Hinblick auf das Auftauchen möglicher Zwischenprodukte von Interesse. Es bestand einerseits die Hoffnung, dass die Radikale NO_2 und NH_2 auf diese Weise isoliert werden könnten und andererseits wurde nach Dimeren von HNO gesucht. Solche Dimere könnten vielleicht einen Einblick in den bisher unbekannten Mechanismus des bimolekularen Zerfalles von HNO zu N_2O und H_2O ermöglichen.

Das Vorgehen, das für diese Arbeit gewählt wurde, ist in Abbildung 1 zu sehen. Zur Analyse von Photoprodukten muss zuerst eine Vorstellung über deren mögliche Struktur vorhanden sein. Mit Hilfe der Spektren isotoper Modifikationen erfolgt eine erste Zuordnung. Zu deren Absicherung wird anschliessend eine Normalkoordinatenanalyse ausgeführt. Dazu müssen die Geometrie sowie vernünftige Startwerte für die Kraftkonstanten bekannt sein. Die Geometrie stammt vorzugsweise aus experimentellen Daten aus der Gasphase. Existierten keine solchen Daten, so wurden ab-initio optimierte

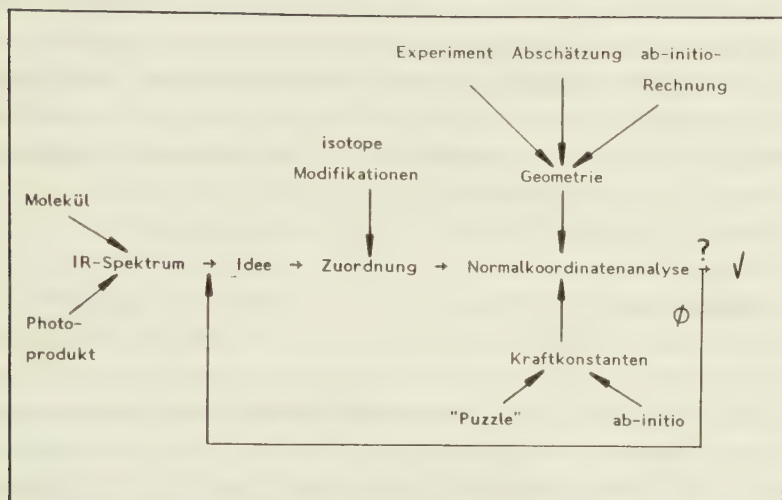


Abb. 1: Vorgehen für die Analyse von Photoprodukten

Geometrien verwendet. Dieses Vorgehen diente auch als Absicherung, dass die gewählte Geometrie auch tatsächlich einem Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht. Das Kraftfeld kann in erster Ordnung aus Kraftkonstanten ähnlicher Moleküle zusammengesetzt werden oder es können auch hier ab-initio Werte verwendet werden.

Liefert die Normalkoordinatenanalyse ein vernünftiges Ergebnis, so kann auch die gewählte Zuordnung als plausibel betrachtet werden. Andernfalls muss untersucht werden, ob die Wahl der Molekülgeometrie oder die Zuordnung falsch getroffen wurde.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

1. SPEKTROMETER

Die Infrarotspektren wurden mit einem Zweistrahlgittergerät Perkin Elmer 580-B im Bereich von 4000 bis 170 cm^{-1} aufgenommen. Es konnten verschiedene Spaltprogramme gewählt werden. Die üblicherweise verwendete Auflösung betrug maximal etwa 1.4 cm^{-1} .

2. VAKUUMSYSTEM

Das verwendete Vakuumsystem ist ausführlich in /2a/ beschrieben. Das Vakuum wurde mittels einer zweistufigen Rotationspumpe (Alcatel 2012A) und einer Diffusionspumpe (Edwards MK 2-63-150M) erzeugt. Der erreichte Enddruck in der Probekammer betrug etwa 2×10^{-5} Bar. Die Probenzubereitung erfolgte normalerweise direkt im Vakuumsystem. Die Messung des Substanzdruckes erfolgte mittels eines Baratron Absolutmanometers (MKS 22A, Digitalanzeigergerät PDR-C-1A, Druckbereich 1 mTorr - 10 Torr), der Druck des Matrixgases wurde mit einem Hochdruckmanometer (Leybold-Heraeus, Druckbereich $10\text{--}2 \times 10^3$ mbar) gemessen. Die Dichtigkeit des Systems sowie der Druck in der Matrixkammer während des Aufdampfens konnte mit einem Penning-8-Hochvakuummeter (Edwards) überprüft werden.

3. KRYOSTAT UND AUFDAMPFSYSTEM

Zur Herstellung der Matrizen stand ein zweistufiges geschlossenes Kühlsystem Displex CSA-202 zur Verfügung. Die Tieftemperaturzelle war so konstruiert, dass an zwei gegenüberliegenden Seiten CsJ-Fenster für die IR-Diagnostik angebracht waren, was die Ausnützung des ganzen Frequenzbereichs des Spektrometers erlaubte. An einer dritten Seite war ein Quarzfenster montiert, welches nach Drehen des Kryostatmantels um 90 Grad Bestrahlungen bis in den ultravioletten Bereich erlaubte.

Der Probenträger bestand ebenfalls aus CsJ und wurde in einer Halterung aus thermisch gut leitendem Kupfer eingeschraubt. Zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit wurden zudem zwischen CsJ-Fenster und Halterung Indiumdichtungen eingefügt. Die Halterung war an der zweiten Kühlstufe montiert, deren Temperatur mit einer Siliziumdiode gemessen werden konnte. Die zweite Kühlstufe wurde mittels eines versilberten Kupferrohres (Wärmeschild) gegen thermische Einstrahlung geschützt.

Die Gase wurden über Düsen auf den kalten Probeträger aufgedampft. Es standen verschiedene Aufdampfvorrichtungen zur Verfügung. Genügend stabile Substanzen, die gut mit dem Matrixgas mischbar waren, konnten direkt als Mischungen, üblicherweise im Verhältnis 1:1000 (Substanz:Matrixgas), aufgedampft werden. Für Substanzen, die empfindlich gegenüber Berührung mit Metall waren, konnten Substanz und Matrixgas getrennt aufgedampft werden, wobei für die Substanz spezielle Zuleitungen entweder ganz aus Glas oder aus einem innen mit Quarz beschichteten Stahlrohr (1/8" i.d. Supelco) zur Verfügung standen. Die Aufdampfgeschwindigkeit konnte mit einem Dosierventil (Leybold-Heraeus) reguliert werden.

Als Matrixgas wurde meist Argon verwendet (SWWL, Reinheitsgrad 4.5); daneben wurden aber auch Matrizen aus Stickstoff (SWWL, 4.5) und Xenon (SWWL, 3.5) hergestellt. Es zeigte sich, dass die optische Durchlässigkeit der Matrizen am besten wird, wenn das zu bedampfende Fenster auf etwa 20 K erwärmt wird. Der Schichtdickenzuwachs konnte über Interferenzmessungen bestimmt werden. Der optimale Druck in der Zelle während des Aufdampfens für Argon betrug etwa $(4-6) \times 10^{-4}$ mbar.

4. BESTRAHLUNGSAPPARATUR

Bestrahlungen im sichtbaren und ultravioletten Bereich wurden mit einer 500W Quecksilberhöchstdrucklampe (Osram HBO 500 W-2 mit einem Speisegerät Oriel ALPS8530) durchgeführt. Die Selektion der Wellenlänge erfolgte entweder über einen Monochromator Spex Minimate (f/4.0, fl. 220 nm, lineare Dispersion 4 nm/mm), mit geeigneten Kantenfiltern oder speziell für Bestrahlungen im Bereich von 250 nm mit einem Interferenz-Reflexionsfilter

(Schott UV-R-250, Bandbreite ± 10 nm). Daneben wurden ein Wärmefilter sowie ein geeignetes Linsensystem verwendet.

Der Kryostat war auf einer Schiene montiert, wodurch er leicht und exakt in den IR-Strahlengang des Spektrometers oder in den Lichtstrahl der Bestrahlungsapparatur gebracht werden konnte.

IR-Bestrahlungen erfolgten direkt im Spektrometer; der sichtbare Anteil des Globars wurde mit einem Germaniumfilter ($\lambda \geq 2 \mu$) abgetrennt.

5. SUBSTANZEN

5.1 HNSO (Thionylimid)

HNSO wurde vereinfacht nach der Methode von Schenk /3/ in der Gasphase hergestellt. Ein 1l Kolben wurde mit ≈ 1 Torr SOCl_2 ($>99\%$ Reinheitsgrad, Fluka) gefüllt, ein anderer mit einem Gemisch, bestehend aus ≈ 6 Torr NH_3 ($>99.998\%$ Reinheitsgrad, Matheson) und etwa 1 atm Argon. Nach dem Einströmen des NH_3/Argon -Gemisches in den Kolben mit SOCl_2 bildete sich sofort ein weißer Nebel (NH_4Cl), sowie das gewünschte HNSO. Unvermeidlich war eine Bildung von SO_2 während der Reaktion. Da HNSO beim Einfrieren zu polymerisieren beginnt, konnte dieses Nebenprodukt nicht entfernt werden und tauchte in allen Spektren auf.

Die Herstellung der Isotopomeren von HNSO (DNSO , H^{15}NSO , D^{15}NSO) erfolgte auf genau gleiche Weise wie für normales HNSO, unter der Verwendung der folgenden Reagenzien: ND_3 , Reinheitsgrad 99%, Stohler Isotope Chemicals, $^{15}\text{NH}_3$, Reinheitsgrad 99%, Stohler Isotope Chemicals.

Bei den deuterierten Substanzen erfolgte während des Aufdampfens immer ein H/D - Austausch; die Spektren wiesen somit immer einen Anteil an H - Isotopomeren auf.

5.2 NH_2NO_2 (Nitramid)

Die Synthese der Isotopomeren NH_2NO_2 und $^{15}\text{NH}_2\text{NO}_2$ erfolgte nach der Methode von Marlies et al. /4/. Durch mehrmaliges Lösen in D_2O und

anschliessendem Verdampfen des Lösungsmittels liessen sich daraus leicht die deuterierten Analogen herstellen. Auch hier war ein Isotopenaustausch unvermeidlich und führte dazu, dass keine reinen Spektren der deuterierten Substanzen erhalten werden konnten.

Da Nitramid thermisch instabil ist, wurde es bei 77 K gelagert. Die Temperatur im Vorratsgefäss während des Aufdampfens betrug 0° C.

IV. THEORETISCHER TEIL

1. AB INITIO RECHNUNGEN

1.1. Einleitung /5/

Die Anwendung der Quantentheorie auf Moleküle bietet wegen der grossen Zahl der zu betrachtenden Atome und Elektronen rechentechnisch erhebliche Probleme. Da die Bewegungsgleichungen nur für die einfachsten Systeme wechselwirkender Teilchen exakt gelöst werden können, müssen für die Behandlung von Vielteilchenproblemen Näherungen getroffen werden.

Ueber die Separierung von Kern- und Elektronenbewegung (Born-Oppenheimer-Näherung) reduziert sich das Problem auf die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (1)$$

Die Wahl des Energieoperators (H_e) und der Wellenfunktion (ψ_e) sind für die korrekte Beschreibung von Grundzustandseigenschaften von entscheidender Bedeutung.

Als Energieoperator wird üblicherweise der rein elektrostatische Hamiltonoperator der Form

$$H_e = \sum_i p_i^2 / 2m - \sum_{i,\alpha} e^2 Z_\alpha / r_{i\alpha} + \sum_{i,j} e^2 / r_{ij} + \sum_{\alpha < \beta} Z_\alpha Z_\beta / R_{\alpha\beta} \quad (2)$$

verwendet; relativistische Effekte wie Spin-Bahn-Kopplung etc. werden vernachlässigt. Die Indizes i und j bezeichnen hier Elektronen, α und β bezeichnen die Kerne. Der erste Term steht somit für die kinetische Energie der Elektronen. Der zweite Term, er wirkt als einziger stabilisierend, gibt die Anziehung zwischen Kernen und Elektronen wieder. Die elektrostatische Abstossung zwischen Teilchen gleicher Ladung (Elektronen untereinander

und Kerne untereinander) ist durch die beiden letzten Ausdrücke gegeben.

Die allgemeine Wellenfunktion ψ_e wird als Linearkombination von Slaterdeterminanten angesetzt:

$$\psi_e = \sum_i c_i \Phi_i, \quad (3)$$

welche wiederum aus orthogonalen Einelektronenfunktionen (ϕ_i) aufgebaut sind. Die Determinantenschreibweise garantiert dabei die Erfüllung des Pauli-Prinzipes; d.h. die Wellenfunktion ist bezüglich des Austausches von Raum- und Spinkoordinaten zweier Elektronen antisymmetrisch. Diese Einelektronenfunktionen werden als Linearkombinationen einer endlichen Zahl von atomzentrierten Funktionen (Atomorbitale) angesetzt. Dies ist eine sehr einschneidende Näherung, verlangt doch die Theorie zur korrekten Beschreibung von Moleküleigenschaften einen vollständigen Satz von Basisfunktionen. Es ist deshalb nicht erstaunlich, dass der Wahl der Basis eine sehr grosse Bedeutung zukommt. Der Vorteil eines solchen Ansatzes liegt darin, dass die Entwicklungskoeffizienten (c_i) relativ einfach bestimmt werden können. Mit Hilfe des Variationsprinzipes wird derjenige Satz von Koeffizienten bestimmt, der den Erwartungswert des Energieoperators

$$E_e(\psi_e) = \langle \psi_e | H_e | \psi_e \rangle / \langle \psi_e | \psi_e \rangle \quad (4)$$

minimal werden lässt.

1.2. Das Hartree-Fock Modell

Die Wellenfunktion wird nun als Linearkombination von atomzentrierten Basisfunktionen angenommen, wobei die Wellenfunktion aus nur einer Slaterdeterminanten besteht (closed shell Fall). Durch konsequente Anwendung des Variationsprinzipes werden schliesslich die Hartree-Fock-Gleichungen erhalten:

$$F(1)\phi_i = \sum_j e_{ij}\phi_j \quad (5)$$

mit
$$F(1) = h(1) + \sum_i (2J_i(1) - K_i(1)) \quad (6)$$

Der Fockoperator F besteht dann aus den folgenden Operatoren:

$$h(1) = -1/2\nabla^2(1) - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{\alpha 1} \quad (7)$$

$$J_j(1) = \langle \phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_j(2) \rangle \quad (8)$$

$$K_j(1) = \langle \phi_j(2) | (1/r_{12}) P_{12} | \phi_i(2) \rangle \quad (9)$$

P_{12} bezeichnet den Permutationsoperator (Vertauschen der Elektronen 1 und 2) und r_{12} bedeutet den Abstand zwischen den beiden Elektronen. Die doppelte kinetische Energie des Elektrons 1 wird durch den Laplace-Operator gegeben: $\nabla^2(1)$. In Matrixschreibweise sieht die Gleichung folgendermaßen aus:

$$F\Phi = \Phi E \quad (10)$$

mit
$$\Phi = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m)$$

Sowohl der Coulomboperator ($J_j(1)$) als auch der Austauschoperator ($K_j(1)$) enthalten bereits die gesuchte Wellenfunktion. Es ist deshalb nur eine iterative Lösung dieser Gleichungen möglich, bis Selbstkonsistenz erreicht wird (self consistent field Methode (SCF)).

Die beste Wellenfunktion Φ_{HF} (Hartree-Fock-Wellenfunktion) ist bis auf einen Phasenfaktor bestimmt. Durch eine unitäre Transformation lässt sie sich in eine Form bringen, die die Matrix E der Lagrangemultiplikatoren diagonal werden lässt. Wir erhalten so die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen

$$F\Phi' = \Phi'E$$

(11)

Die E'_{ii} bezeichnet man als Orbitalenergien. Mit dieser Schreibweise liegt nun ein System von Pseudoeigenwertgleichungen vor, welche eine Interpretation der HF-Wellenfunktion als eine aus n orthogonalen Einelektronenorbitalen bestehende Funktion ermöglicht.

Durch weitere unitäre Transformationen lassen sich lokalisierte Orbitale erhalten (LMO's), die der Anschauung des Chemikers eher entgegenkommen.

1.3. Die Elektronenkorrelation

MCSCF- und CI-Methoden

Es hat sich gezeigt, dass die Hartree-Fock-Methode oft schon gute Resultate liefert. Es existieren jedoch auch Probleme, wo diese Methode quantitativ oder sogar auch qualitativ falsche Resultate liefert. Das Hartree-Fock Modell bricht in all jenen Fällen zusammen, wo die Entwicklung der Wellenfunktion als Linearkombination von Slaterdeterminanten nur langsam konvergiert oder mehrere Konfigurationen entartet oder fast-entartet sind. Die korrekte Beschreibung solcher Systeme ist mit einer Eindeterminantennäherung nicht mehr möglich. Die RHF-Methode (restricted Hartree Fock) ist insbesondere nicht in der Lage, die Dissoziation eines Moleküls in Fragmente mit offenen Schalen zu beschreiben.

Während das Hartree-Fock-Modell zwar die Ununterscheidbarkeit der Elektronen aufgrund der Forderung einer antisymmetrischen Wellenfunktion berücksichtigt (Fermikorrelation), werden die sehr wichtigen Coulombwechselwirkungen vernachlässigt. Zur Verbesserung des Modells muss also eine Coulombkorrelation berücksichtigt werden, die sich aufteilen lässt in eine radiale Korrelation (Abstand des Elektrons vom Kern) und eine Winkelkorrelation (Korrelation bezüglich der Kugelwinkel ϕ und ϑ).

Solche Korrelationseffekte können sowohl über die Störungstheorie als auch

über das Variationsprinzip berücksichtigt werden. Hier seien die MCSCF - und die CI-Methoden erwähnt, die beide angeregte Konfigurationen mitberücksichtigen, und die beide auf dem Variationsprinzip beruhen.

1.3.1. Die CI-Methode

Nach dem Lösen der Hartree-Fock-Gleichungen werden $2K$ Spinorbitale erhalten (K entspricht der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen, N der Zahl der Elektronen). Die Slaterdeterminante der N tiefsten Orbitale bildet den Grundzustand $|\Phi_0\rangle$. Werden nun einfache und mehrfache Anregungen mitberücksichtigt, können mit diesen $2K$ Spinorbitalen eine grosse Anzahl weiterer Slaterdeterminanten gebildet werden. Die Gesamtheit dieser Determinanten bilden die Basis, in welcher die exakte Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ entwickelt wird:

$$|\psi_{CI}\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle \dots \quad (12)$$

Hier bedeuten $|1\rangle$, $|2\rangle$ etc. alle einfach angeregten Konfigurationen etc.

Es ist leicht ersichtlich, dass bereits bei kleinen Elektronenzahlen und kleinen Basissätzen eine solche Entwicklung sehr viele Terme enthält. Glücklicherweise kann jedoch ein Teil dieser Determinanten weggelassen werden:

1) Das Matrixelement $\langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$ wird null, wenn $|\Phi_i\rangle$ und $|\Phi_j\rangle$ verschiedenen Spin haben.

2) Die Matrixelemente $\langle \Phi_0 | H | 1 \rangle$ fallen weg (Brillouin Theorem).

3) Alle Matrixelemente zwischen $|\Phi_0\rangle$ und $|3\rangle$, $|4\rangle$ etc. fallen weg. Allgemein gilt, dass alle Matrixelemente des Hamiltonoperators zwischen Determinanten, die sich in mehr als zwei Spinorbitalen unterscheiden, Null werden /6/.

Da für die meisten Moleküle die Entwicklung der CI-Wellenfunktion trotz dieser Restriktionen immer noch zu gross ist, muss eine weitere Vereinfachung gefunden werden. Eine häufig verwendete Näherung, die auch in dieser Arbeit angewandt wurde, besteht darin, dass nur einfach und doppelt angeregte Konfigurationen berücksichtigt werden (SDCI). Energetisch sehr hochliegende (virtuelle) und sehr tiefliegende Orbitale werden zudem 'eingefroren', d.h. ihre Besetzungszahl wird nicht variiert und sie bleiben immer leer oder doppelt besetzt. Eine Näherung für die volle CI-Entwicklung kann schliesslich über die Davidson-Korrektur erhalten werden /7/.

Die Wellenfunktion $|\psi_{CI}\rangle$ wird nun optimiert, indem die Entwicklungskoeffizienten c_i ($i=0,1,\dots,n$) solange variiert werden, bis der Energieausdruck $\langle\psi_{CI}|H|\psi_{CI}\rangle$ minimal wird. Würde eine vollständige CI-Entwicklung und eine vollständige Basis verwendet, müsste auf diese Weise ein genaues Resultat erhalten werden.

1.3.2. Die MCSCF-Methode

Eine MCSCF-Wellenfunktion entspricht einer sehr kleinen CI-Entwicklung:

$$|\psi_{MCSCF}\rangle = \sum_l c_l |\Phi_l\rangle \quad (13)$$

Im Unterschied zu einer CI-Rechnung werden hier jedoch nicht nur die Koeffizienten c_l optimiert sondern auch die orthonormalen Orbitale, die in $|\Phi_l\rangle$ enthalten sind. Die Gleichungen, die gelöst werden müssen, um eine MCSCF-Wellenfunktion zu erhalten, sind bedeutend komplizierter als die gewöhnlichen Hartree-Fock-Gleichungen. Ein grosses Problem dieser Rechnungen besteht zudem darin, dass häufig keine Konvergenz erreicht wird, im Besonderen bei der Berechnung von angeregten Zuständen.

Die MCSCF-Energie ist stets höher als die Energie, die eine volle CI-Rechnung liefern würde; sie ist jedoch tiefer als die Energie, die durch eine CI-Rechnung mit gleich vielen Termen erhalten würde.

1.4. Basissätze

Als Basisfunktionen sind vor allem zwei Typen von Funktionen gebräuchlich: Einerseits werden Slaterfunktionen verwendet, die einen Exponenten der Form $\exp(-\beta|r-R_A|)$ enthalten, andererseits sind Gaussfunktionen üblich, deren Exponent die Form $\exp(-\alpha|r-R_A|^2)$ aufweist.

Slaterfunktionen beschreiben die qualitativen Eigenschaften eines Molekülorbitals besser als Gaussfunktionen. Um dasselbe Resultat zu erhalten sind weniger Slater- als Gaussfunktionen nötig. Der Vorteil der Gaussfunktionen liegt jedoch darin, dass die Berechnung von Zweielektronenintegralen relativ einfach wird. Als Kompromiss werden deshalb Linearkombinationen von mehreren Gaussfunktionen verwendet (kontrahierte Gaussfunktionen, CGF), die in ihrer Form einer Slaterfunktion ähnlich sind, deren Integrale jedoch immer noch 'einfach' zu lösen sind.

Für die Verwendung kontrahierter Basissätze haben sich verschiedene Basissätze herauskristallisiert, die in der Folge kurz aufgeführt werden.

1.4.1. Minimaler Basissatz: STO-3G

Jedes Orbital wird durch eine kontrahierte Gaussfunktion beschrieben; jede CGF besteht aus einer Linearkombination von 3 primitiven Gaussfunktionen. Ein minimaler Basissatz besteht also aus einer Funktion für H und He, aus 5 Funktionen für Li bis Ne etc.

1.4.2. 4-31G Basissatz

Innere Schalen werden mit einer Funktion beschrieben, während in der äußeren Schale jedes Orbital durch zwei Funktionen angenähert wird. H und He haben also eine Basis von zwei Funktionen, von Li bis Ne liegt eine Basis von neun Funktionen vor. Die Kontraktion wird als

$(8s4p/4s)/[3s2p/2s]$ geschrieben. In runder Klammer steht der Basissatz der primitiven Gaussfunktionen und in eckiger Klammer derjenige der kontrahierten Funktionen.

1.4.3. DZ Basissatz

Hier wird jedes Orbital durch zwei Gaussfunktionen beschrieben. Für die Atome Li bis Ne wird die Kontraktion $(7s3p/3s)/[4s2p/2s]$ verwendet.

1.4.4. Basissätze mit Polarisationsfunktionen: $6-31G^*$, $6-31G^{**}$, DZ+P

Es hat sich gezeigt, dass berechnete Gleichgewichtsgeometrien nur bei Verwendung von Polarisationsfunktionen in guter Uebereinstimmung mit experimentellen Werten liegen. Auch ist die Berechnung relativer Energien, wie zum Beispiel im Falle von cis- und trans-Isomeren, sehr heikel und liefert oft nur bei Berücksichtigung von Polarisationsfunktionen Resultate, die im Einklang mit experimentellen Daten stehen. In der $6-31G^*$ Basis werden allen Elementen ausser dem Wasserstoffatom d-Funktionen zugefügt, in den $6-31G^{**}$ - und DZ+P- Basen werden zusätzlich dem Wasserstoffatom noch p-Orbitale hinzugefügt.

1.4.5. Verwendete Basissätze

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich zwei verschiedene Standard-DZ-Basissätze verwendet /8/. Zur Berechnung der Gleichgewichtsgeometrien sowie der Kraftkonstanten diente der folgende Satz von Funktionen: $(10s,6p)/[6s,4p]$ für Schwefel, $(7s,3p)/[4s,2p]$ für Sauerstoff und Stickstoff und $(3s)/[2s]$ für Wasserstoff. Für die Berechnung der angeregten Zustände mit dem MCSCF-Programm wurde dagegen eine etwas grössere DZ-Basis verwendet, die aus den folgenden Funktionen besteht: $(12s,8p)/[6s,4p]$ für S, $(10s,6p)/[4s,2p]$ für N und O und wiederum

(4s)/[2s] für H. Die zusätzlichen Polarisationsfunktionen hatten die folgenden Exponenten: $\alpha_S = 0.7$, $\alpha_N = 0.8$, $\alpha_O = 1.25$ für die d - Orbitale, und $\alpha_H = 0.7$ für das p - Orbital des Wasserstoffes.

1.4.6. Verwendete Programme

CI-Rechnungen mit einer oder mit mehreren Referenzkonfigurationen (SR- oder MR-CI), die alle einfache und doppelte Anregungen berücksichtigten, wurden mit dem COLUMBUS Programm-System /9-12/ ausgeführt. Die Referenzkonfigurationen wurden für jeden Zustand individuell bestimmt, entweder über die closed- oder open-shell restricted Hartree-Fock-Näherung für SRCI oder mit einem von Shepard et al. /13/ entwickelten MCSCF-Programm im MRCI-Fall.

Daneben wurden einige wenige semiempirische Rechnungen mit den Programmen MNDO /43/ und MINDO/3 /100/ ausgeführt.

2. NORMALKOORDINATENANALYSE

2.1. Allgemeines /14/

Für die Normalkoordinatenanalyse wurde das Programm von Hunziker /15/ verwendet, das nachträglich etwas verändert wurde /16/. Dieses beruht auf dem Wilson'schen GF- Formalismus. Die grundlegenden Ideen seien hier kurz zusammengefasst.

Man betrachte zuerst ein Molekül in einem kartesischen Koordinatensystem. Mit $\underline{X}$ sei der Vektor aller 3N kartesischen Verschiebungsvektoren bezeichnet. Die Ausdrücke für die kinetischen und potentiellen Energien sind:

$$2T = \underline{X}' \underline{M} \underline{X} , \quad 2V = \underline{X}' \underline{F} \underline{X} , \quad (14)$$

Der Ausdruck für die kinetische Energie nimmt die Form einer diagonalen Matrix $\underline{M}$ an, die aus den Massen der beteiligten Atome gebildet ist. Der Ausdruck für die potentielle Energie nimmt jedoch keine diagonale Form an. Da Kombinationen von Bewegungen in x-, y- und z-Richtung meist auch Kombinationen von Streck- und Biegeschwingungen entsprechen, ist eine physikalische Interpretation einer solchen $\underline{F}^X$ -Matrix sehr schwierig. Aus diesem Grund werden als Basis interne Koordinaten den kartesischen vorgezogen.

In interne Koordinaten ausgedrückt lauten die Energieterme dann:

$$2T = \underline{R}' \underline{K} \underline{R} , \quad 2V = \underline{R}' \underline{F} \underline{R} , \quad (15)$$

$\underline{R}$ ist der Vektor der internen Koordinaten und $\underline{K}$ und $\underline{F}$ sind die Matrizen für die kinetische und die potentielle Energie. Weder $\underline{K}$ noch $\underline{F}$ sind diagonal, jedoch sind die F-Matrixelemente nun leichter auf der Basis von Streck- und Biegeschwingungen bzw. deren Wechselwirkungen interpretierbar. Die Transformation von kartesischen auf interne Koordinaten kann wie

folgt geschrieben werden:

$$R = \underline{B} X \quad (16)$$

Die Konstruktion der $\underline{B}$ -Matrix ist bei bekannter Geometrie an und für sich kein Problem. Sie stellt jedoch einen arbeitsaufwendigen Schritt dar, für den glücklicherweise die verschiedensten Methoden und Computerprogramme vorliegen.

Es seien nun nochmals kurz die Energieausdrücke betrachtet, wenn kartesische Koordinaten als Basis verwendet werden. Die Tatsache, dass die F^X -Matrix ausserdiagonale Elemente aufweist, erschwert nicht nur die Lösung des klassischen Problems, quantenmechanisch sind diese Gleichungen überhaupt nicht lösbar. Die Schrödingergleichung für einen harmonischen Oszillator kann nur gelöst werden, wenn sich die Ausdrücke für die potentielle und die kinetische Energie als Summe von Termen, die nur von einer Koordinate abhängen, ausdrücken lassen.

Durch Anwendung der Lagrangegleichung auf die Ausdrücke aus der Gleichung 15 wird nach mathematischen Umformungen die Gleichung

$$\underline{G} \underline{F} \underline{L} = \underline{L} \underline{\Lambda},$$

erhalten. Hier bedeutet $\underline{G} = \underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{B}' = \underline{K}^{-1}$ und stellt somit den Anteil der kinetischen Energie dar. $\underline{\Lambda}$ ist die diagonale Matrix der Eigenwerte und $\underline{L}$ ist eine quadratische Matrix der Ordnung $(3N-6)$.

Nun sind zwar sowohl $\underline{G}$ wie auch $\underline{F}$ symmetrische Matrizen, nicht jedoch $\underline{G} \underline{F}$. Die Lösung dieser Gleichung ist somit nicht einfach und erfolgt kurz auf folgende Weise:

- zuerst wird die symmetrische Matrix $\underline{G}$ diagonalisiert
- im zweiten Schritt wird $\underline{F}$ in eine symmetrische Matrix $\underline{H}$ transformiert, welche anschliessend diagonalisiert werden kann. Diese Transformation

entspricht jedoch keiner Aehnlichkeitstransformation.

Das gleiche Ergebnis können wir erhalten, wenn wir anstelle der internen Koordinaten einen Satz von Koordinaten suchen, in dessen Basis die Ausdrücke für die kinetische wie auch für die potentielle Energie bereits diagonal sind. Diese Koordinaten, welche Normalkoordinaten genannt werden, können über eine weitere lineare Transformation aus den internen Koordinaten erhalten werden:

$$R = \underline{L} Q \quad (17)$$

Q entspricht dann einem Vektor von $3N-6$ Koordinaten und heisst Normal-Koordinate.

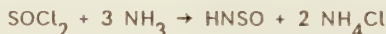
2.2. Die 'transferable valence force field' Methode (TVFF)

Ausser bei sehr wenigen kleinen Molekülen liegen meist zu wenige experimentelle Daten vor, um ein vollständiges harmonisches Kraftfeld anzupassen. Es wurde deshalb nach Kriterien gesucht, die eine sinnvolle Reduktion der anzupassenden Kraftkonstanten erlauben. Verschiedene Näherungen wurden getroffen /17/, worunter sich besonders das 'Local-Symmetry Force Field' für die Untersuchung von Molekülen mit ähnlichen Strukturelementen bewährte. Diese Methode arbeitet mit der Transferierbarkeit von Kraftkonstanten. Hollenstein und Günthard /16/ entwickelten nun eindeutige Kriterien, wann Kraftkonstanten von ähnlichen Molekülen übernommen werden können und welche Wechselwirkungselemente nicht berücksichtigt werden müssen. Da solche transferierte Konstanten nicht variiert werden, kann die Zahl der anzupassenden Grössen auf diese Weise reduziert werden.

V. DAS SYSTEM HNSO

1. BISHERIGE ARBEITEN

Thionylimid (HNSO) entsteht bei der Reaktion von SOCl_2 mit NH_3 nach folgender Reaktionsgleichung



diese instabile Verbindung wurde erstmals von P.W. Schenk im Jahre 1941 hergestellt /3/. Die 1972 von Allegretti und Merer /18/ publizierten UV-Absorptionsspektren zeigen zwei Bandensysteme. Ein sehr schwacher, strukturloser Uebergang bei etwa 350 nm wurde einer Triplett-Absorption, $T_1 \leftarrow S_0$, zugeordnet. Ein zweiter, wesentlich stärkerer Uebergang, der eine lange Progression diffuser Banden aufweist, liegt im Bereich von 270 - 190 nm.

1975 wurden die ersten Matrixexperimente mit HNSO von Tchir und Spratley /19-21/ veröffentlicht. Sie nahmen die IR-Spektren von 7 Isotopomeren des HNSO in einer Argonmatrix (M/A $\approx$ 400) auf und berechneten daraus ein Kraftfeld. In diesen Veröffentlichungen sind auch die ersten Photolyseexperimente an diesem Molekül in einer Edelgasmatrix beschrieben. Für die Bestrahlung benützten sie entweder eine Quecksilberlampe ohne Monochromator und Filter, oder eine Vakuum-UV-Lampe. Die Photolysen lieferten mehrere Produkte. Die IR-Absorptionen einer schnell einwachsenden Spezies ordneten sie dem Molekül HOSN zu. Aus Vergleichen mit bekannten Molekülen nahmen sie für dieses neue Molekül eine planare Struktur an und führten Normalkoordinatenanalysen sowohl für die cis- wie auch für die trans-Konfiguration durch. Da das cis-Rotamere eine bessere Anpassung mit den experimentellen Daten lieferte, ordneten Tchir und Spratley die gefundenen IR-Absorptionen diesem Molekül zu.

Die verbleibenden Banden waren mit Ausnahme der Banden bei 1600 und 1550 cm^{-1} sehr schwach. Die relativen Intensitäten dieser stärkeren Banden waren je nach Art der Bestrahlung (Hg- oder VUV-Lampen) verschieden. Dies deutete auf eine Zugehörigkeit zu verschiedenen Molekülen hin.

Die ^{15}N -Shifts dieser Banden waren mit der Annahme einer NO-Doppelbindung erklärbar, was schliesslich eine Zuordnung der Banden zu cis- und trans-HSNO bewirkte. Während Tchir und Spratley für trans-HSNO ein Kraftfeld bestimmen konnten, liess sich dem cis-Isomeren nur eine einzige Schwingung mit Sicherheit zuordnen, nämlich die NO-Streckschwingung. Als letzten Schritt in der Reaktionssequenz der Photolyse wurde noch SNO gefunden. Nach Einstrahlung in den längerwelligen Uebergang unter Verwendung eines Filters ($\lambda > 300$ nm) wuchsen mehrere Banden ein. Anschliessendes Bestrahlen mit $\lambda > 200$ nm führte dazu, dass die meisten Absorptionen sehr schnell an Intensität gewannen. Vier Banden jedoch gingen bei der zweiten Bestrahlung zurück. Letztere ordneten sie dem trans-Isomeren von HNSO zu.

Während HSNO bei Raumtemperatur völlig instabil zu sein scheint, ist dessen methyliertes Isomere, Methylthionitrit, genügend stabil, um auch in der Gasphase untersucht zu werden. Ein von Niki et al. /22/ aufgenommenes UV-VIS-Absorptionsspektrum zeigt, in Uebereinstimmung mit einem früher veröffentlichten Spektrum /23/, auch im langwelligen Bereich sehr schwache Banden mit Maxima um 510 und 545 nm. Müller und Huber /24/ zeigten, dass durch Einstrahlen in diese Banden das matrixisolierte cis- CH_3SNO in die trans-Form oder die trans-Form in das cis-Rotamere (Bestrahlungen bei 500 oder 575 nm) umgewandelt werden können.

Aufgrund der Ergebnisse von CH_3SNO war nun anzunehmen, dass HSNO ein ähnliches Absorptionsspektrum wie Methylthionitrit besitzen müsste und auch ein ähnliches Verhalten bezüglich der Photochemie aufweisen würde. Sind aber auch hier durch selektives Einstrahlen cis - trans Isomerisierungen möglich, so sollten eindeutige Zuordnungen der Infrarotabsorptionen zu den einzelnen Isomeren möglich sei. HSNO hat zudem den Vorteil, dass es mit seinen vier Atomen und 32 Elektronen in einer Dimension liegt, in der auch aufwendigere quantenchemische Rechnungen (CI und MCSCF) noch durchführbar sind. Für das grössere Methylthionitrit wurde bisher lediglich eine ab-initio Rechnung veröffentlicht /25/, in der die verschiedenen Konformationen des Moleküls untersucht wurden. Im Hinblick auf die Berechnung angeregter Zustände ist dabei besonders der Einfluss des Schwefels von Interesse.

2. CIS- UND TRANS-HSNO

2.1. UV-, VIS- und IR-induzierte Isomerisierungen von HSNO

HSNO wurde durch Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge 250 nm in einer Argonmatrix mit cis-HNSO (M/A ≈ 1000) gemäss dem folgenden Schema hergestellt /20/:



Anschliessend erfolgte Bestrahlung der Probe bei 585 nm. Die Änderungen in den IR-Intensitäten der NO-Streckschwingung der beiden HSNO-Isomere (Zunahme bei 1596 cm^{-1} , Abnahme bei 1570 cm^{-1}) zeigen, dass eine cis $\rightarrow$ trans-Isomerisierung induziert wurde. Die integrierten optischen Dichten der IR-Absorptionen des trans-Isomeren nahmen in diesen Experimenten um $\approx 20\%$ ab, während diejenigen der cis-Form um $\approx 30\%$ zunahmen. Erneute Bestrahlung bei 250 nm lieferte wiederum das ursprüngliche cis-trans Verhältnis.

Anstelle einer Bestrahlung im ultravioletten oder sichtbaren Bereich des Spektrums konnte eine frisch hergestellte Matrix auch der IR-Strahlung des Spektrometers ausgesetzt werden. Nach einer langen Bestrahlungszeit von drei Tagen konnte ein eindeutiger Effekt festgestellt werden. Im Gegensatz zu einer Bestrahlung mit sichtbarem Licht nahmen hier die dem trans-Rotameren zugeordneten Absorptionen zu; es konnte somit eine cis $\rightarrow$ trans Isomerisierung mit IR-Licht induziert werden. Abbildung 2 zeigt ein Spektrum des Gemisches nach der Bestrahlung bei 250 nm. Das Verhalten der IR-Absorptionen von cis- und trans-HSNO nach der Bestrahlung bei 585 nm oder im Infraroten ist in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt.

Mithilfe der integrierten optischen Dichten der IR-Absorptionen der HSN-Biegeschwingung (877.5 cm^{-1} für trans und 858.5 cm^{-1} für cis, siehe Abb. 5) konnten die Molenbrüche der cis- und trans-Spezies nach Bestrahlung mit sichtbarem oder IR-Licht bestimmt werden /24/. Diese Methode ist nur gültig, wenn Nebenreaktionen ausgeschlossen werden können. Diese Annahme wird jedoch durch unsere IR-Spektren eindeutig gerechtfertigt, da

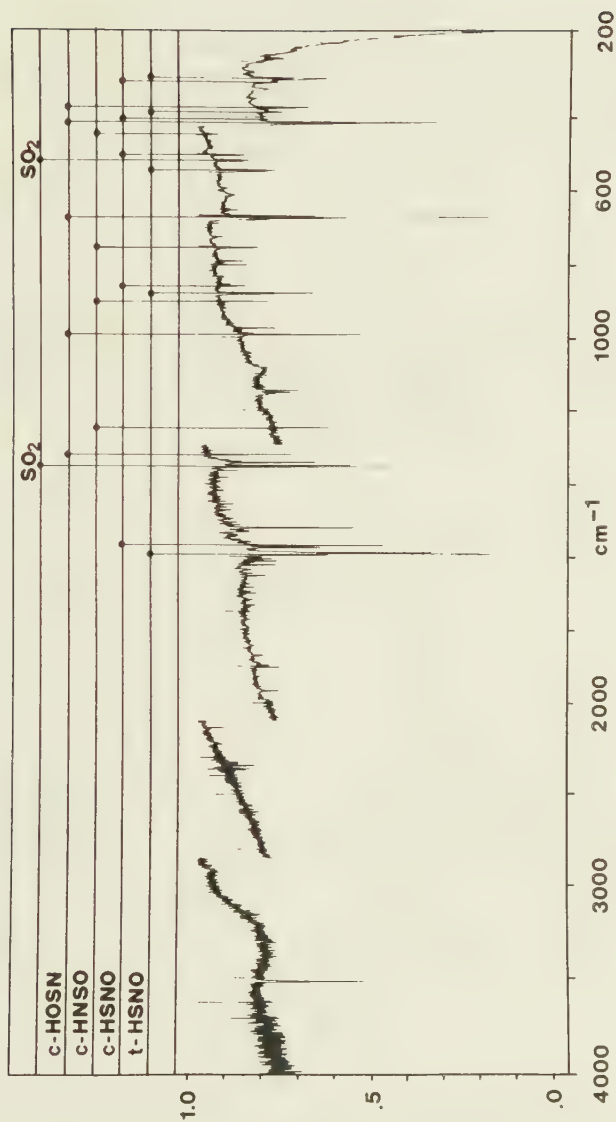


Abb. 2: Matrix-IR-Spektrum des Gemisches cis-HNSO, cis-HOSN sowie cis- und trans- HSNO nach der Bestrahlung mit 250 nm.

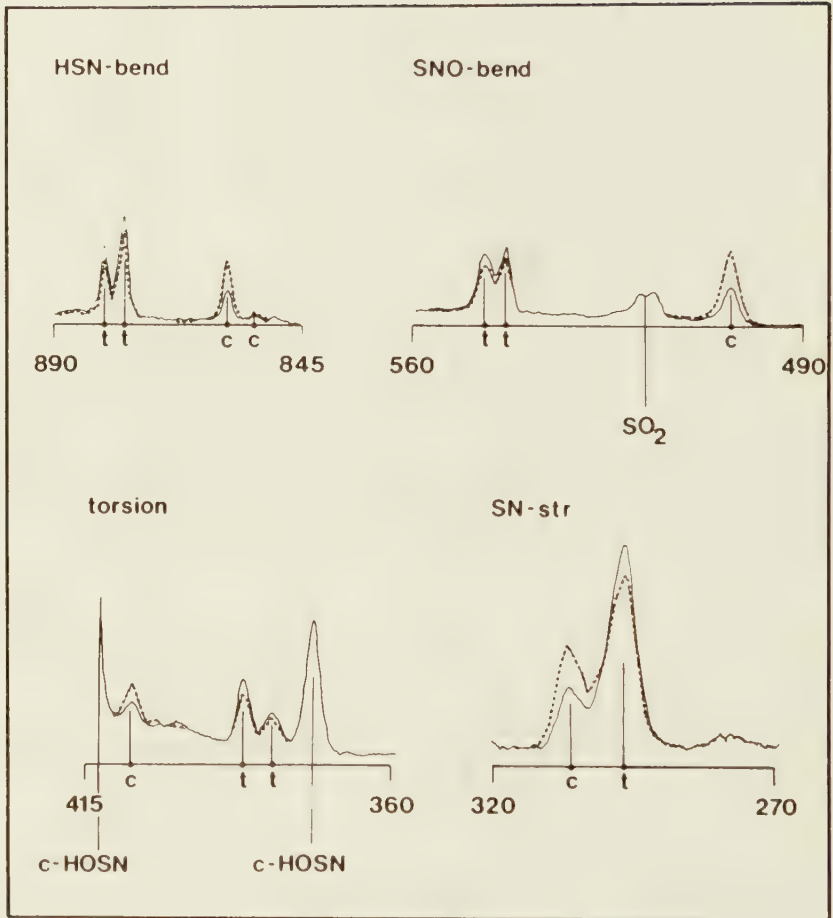


Abb. 3: Matrix-IR-Absorptionen von cis- und trans-HSNO. Die ausgezogenen Linien zeigen das Spektrum nach der Bestrahlung mit 250 nm, die punktierten Linien das Spektrum nach der Bestrahlung mit 585 nm.

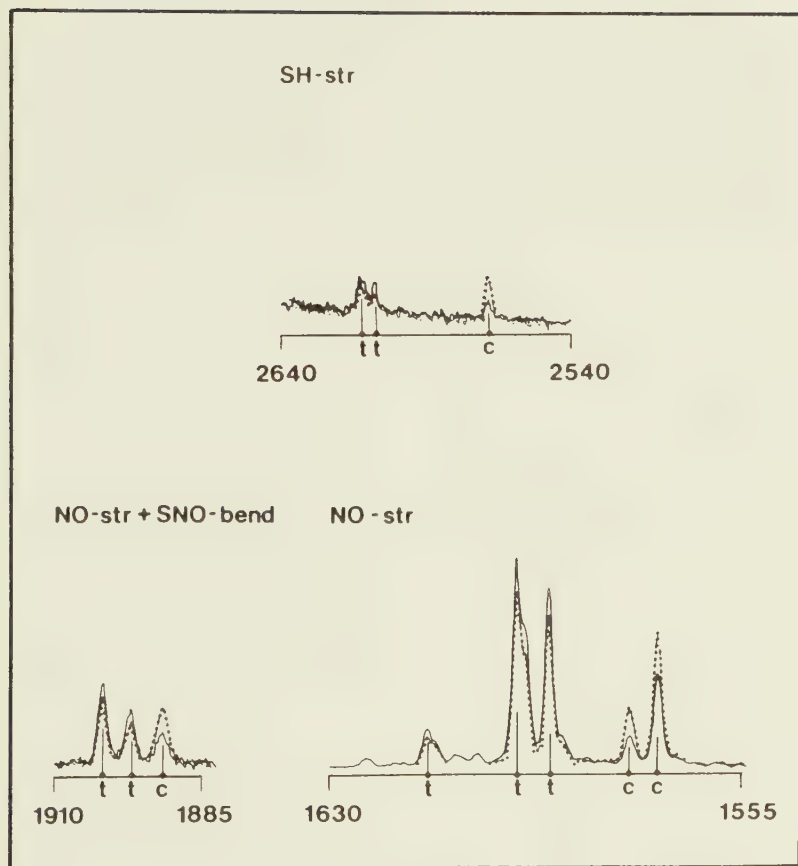
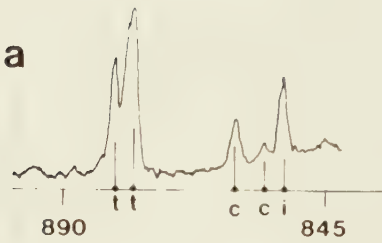
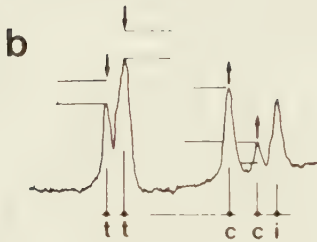


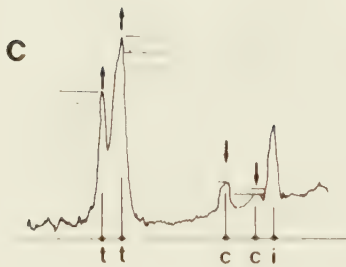
Abb. 4: Matrix-IR-Absorptionen von cis- und trans-HSNO. Die ausgezogenen Linien zeigen das Spektrum nach der Bestrahlung mit 250 nm, die punktierten Linien das Spektrum nach der Bestrahlung mit 585 nm.



UV
ursprüngliches cis:trans Verhältnis



VIS
Zunahme von cis



IR
Zunahme von trans

Abb. 5: Intensitäten der HSN-Biegeschwingung von cis- und- trans-
HSNO nach Bestrahlung mit 250 nm (a), nach Bestrahlung von a)
mit 585 nm (b) und nach Bestrahlung von b) mit IR-Licht (c).

bei diesen Photolyseexperimenten keine neuen Absorptionen auftraten und keine zusätzlichen Intensitätsänderungen beobachtet wurden.

Aufgrund dieser Auswertung ist nach der Herstellung von HSNO durch Photolyse von HNSO der Molenbruch der trans Spezies $x_{\text{trans}}=0.78$ ($x_{\text{cis}}=0.22$). Die IR-Bestrahlung bewirkt eine Änderung auf $x_{\text{trans}}=0.83$ ($x_{\text{cis}}=0.17$). Nach Bestrahlung mit 585 nm wurde ein Verhältnis von $x_{\text{trans}}=0.57$ ($x_{\text{cis}}=0.43$) gefunden. Die Änderungen der Molenbrüche betrug somit 21% bei Bestrahlung mit Licht bei 585 nm und 5% mit Strahlung im infraroten Bereich.

2.2 Infrarotspektren und Normalkoordinatenanalyse

Aufgrund dieser lichtinduzierten cis-trans-Isomerisierung ist nun eine eindeutige Unterscheidung zwischen den Frequenzen von cis- und trans-HSNO möglich geworden. Gemäss den Intensitätsänderungen der bekannten NO-Schwingungen des cis- und trans-Isomeren müssen nach einer Bestrahlung bei 585 nm alle Absorptionen des cis-Isomeren zunehmen, während diejenigen der trans-Spezies abnehmen. Das Auffinden der sehr schwachen SH-Streckschwingung ($\approx 0.1\%$ relativer optischer Dichte der NO-Streckschwingung) wurde durch eine Arbeit von Winnewisser und Hocking /26/ über Monothioameisensäure (HCOSH) erleichtert. Die SH-Streckschwingung liegt bei diesem Molekül bei 2590 cm^{-1} . Mit einer dicken Matrix ($\approx 2\text{ mm}$, M/A ≈ 1000) wurde der Bereich zwischen 2700 und 2400 cm^{-1} unter Verwendung der Multiscantechnik aufgenommen. Dabei konnte ein schwaches Bandenpaar bei 2613 und 2607 cm^{-1} und eine weitere Absorption bei 2566 cm^{-1} gefunden werden. Gemäss den Intensitätsänderungen wurden die Banden bei 2613 und 2607 cm^{-1} der trans-Form und diejenige bei 2566 cm^{-1} dem cis-Isomeren zugeordnet. Das trans-Isomere weist bei allen Banden einen ausgeprägten Site-Effekt auf, d.h. die Moleküle nehmen in der Matrix verschiedene Lagen ein, was zu mehreren IR-Banden führen kann. Als Grundschiwingung wurde jeweils die stärkste Absorption bezeichnet.

Im Gegensatz zu Tchir und Spratley, die die Schwingung bei 503 cm^{-1} der Torsion des trans-HSNO zuordneten, wurde sie hier aufgrund der Intensitätsänderung der SNO-Biegeschwingung des cis-HSNO zugeordnet. Dafür wurde die schwache Bande bei 386.5 cm^{-1} der Torsion von trans-HSNO zugeordnet /27/.

Die vorliegende Arbeit liefert somit einen vollständigen Satz von Grundschiwingungen für cis- wie für trans-HSNO. Die Absicherung der hier getroffenen Zuordnung erfolgte über eine Normalkoordinatenanalyse. Als interne Koordinaten wurden dabei gewählt: S_1 :SH-str(a'), S_2 :NO-str(a'), S_3 :HSN-bend(a'), S_4 :SNO-bend(a'), S_5 :SN-str(a'), S_6 :Torsion(a''). Gemäss den TVFF-Kriterien konnten folgende Wechselwirkungsmatrixelemente Null gesetzt werden: NO-str/SH-str, HSN-bend/SH-str, HSN-bend/NO-str,

Tabelle 1
Kraftkonstanten¹⁾ von cis- und trans- HSN0

	TVFF ²⁾		CI		SCF	
	trans	cis	trans	cis	trans	cis
<i>Diagonalelemente</i>						
SH-str	3.9299 (0.0124)	3.7900 (0.0122)	4.6188	4.5208	4.6671	4.5768
NO-str	11.7146 (0.6191)	11.5015 (0.5463)	14.1695	13.8752	16.5435	16.3909
HSN-bend	0.6848 (0.0134)	0.5851 (0.0131)	0.7729	0.6578	0.9686	0.8731
SNO-bend	1.4201 (0.1577)	1.6749 (0.2437)	1.5615	1.7345	1.7633	1.9603
SN-str	1.5441 (1.2481)	1.6344 (1.2631)	1.2516	1.0819	1.8899	1.8734
tors	0.1228 (0.0026)	0.1312 (0.0027)	0.1112	0.1212	0.1142	0.1237
<i>Wechselwirkungselemente</i>						
NO-str			-0.0156	-0.0031	-0.0218	0.0234
SH-str			-0.0214	-0.0766	-0.0124	-0.0140
NO-str			0.0914	-0.0288	0.1508	-0.0074
NO-str	0.2800 ³⁾ (0.6709)		0.0568	-0.0725	0.0552	-0.0799
HSN-bend	0.2167 (0.0424)	0.4940 (0.0734)	0.6804	0.6994	0.7299	0.6788
SH-str			0.4032	0.3239	0.4538	0.3849
NO-str	2.9679 ³⁾ (2.1886)		-0.0093	0.0016	0.0031	0.0467
HSN-bend	0.1169 ³⁾ (0.0997)		0.1768	0.1994	0.1837	0.1337
SNO-bend	0.0504 ³⁾ (0.3623)		0.1236	0.2373	0.2760	0.4020

¹⁾ Einheiten in mdyn Å⁻¹, mdyn rad⁻¹ oder mdyn Å rad⁻².

²⁾ Die Zahl in der Klammer gibt die Standardabweichung an.

³⁾ Konstanten sind transferierbar gemäss der Regel 11¹⁾ der TVFF-Methode (16).

Tabelle 2

Berechnete Frequenzen (cm^{-1}) und Verteilung der potentiellen Energie ¹⁾ für trans- und cis-HSNO

(TVFF)	(CI)	(SCF)	SH	NO	HSN	SNO	SN	Tors
<i>Trans</i>								
2613.0	2875.9	2891.0	100(100;100)					
1596.3	1751.7	1894.6		96(98;97)	1(1; 1)	2(1; 1)		
879.6	967.6	1082.9		11(3; 4)	76(82;82)	7(12; 9)	4(3; 4)	
546.1	591.6	649.7		10(2; 3)	20(22;17)	52(50;41)	18(26;39)	
297.9	373.2	471.8		30(12; 9)	(11;11)	6(23;34)	64(54;46)	
386.7	369.8	375.9						100(100;100)
<i>Cis</i>								
2566.0	2803.1	2819.2	100(100;100)					
1569.3	1725.4	1872.1		97(98;98)	(1; 1)	3(1; 1)		
854.6	910.7	935.7		9(0; 0)	65(75;96)	15(20; 1)	11(2; 2)	
500.7	518.4	682.5		6(1; 3)	38(34;10)	46(55;66)	10(10;21)	
309.7	301.6	416.2		29(18;10)	(2; 3)	6(1;12)	65(78;75)	
406.5	390.0	407.1						100(100;100)

¹⁾ Die Verteilung der potentiellen Energie (in %) ist in folgender Form angegeben: TVFF(CI;SCF)

Tabelle 3

IR-Argonmatrixspektrum¹⁾, Zuordnungen und berechnete (TVFF)
Grundschwingungen (cm⁻¹) der trans-HSNO Isotopen

Schwingung	HSNO		HS ¹⁵ NO		DSNO		H ³⁴ SNO ³⁾		HSN ¹⁸ O ²⁾	
	$\tilde{\nu}$ (obs.)	abs. %	$\tilde{\nu}$ (calc.)	$\Delta\tilde{\nu}$ (obs.)	$\Delta\tilde{\nu}$ (calc.)	$\Delta\tilde{\nu}$ (obs.)	$\Delta\tilde{\nu}$ (calc.)	$\Delta\tilde{\nu}$ (calc.)	$\Delta\tilde{\nu}$ (calc.)	$\Delta\tilde{\nu}$ (calc.)
Sym. Nummer										
a'	1	2613.0	<1	2613.0	0.0	2)	736.1	2.4	0.0	
	2	1596.0	100	1596.3	27.0	1.5	2.1	0.9	42.0	
	3	877.5	25	879.6	3.5	153.5	158.2	1.6	4.4	
	4	543.5	17	546.1	10.5	58.0	63.3	0.4	8.0	
	5	297.0	21	297.9	3.0	0.0	1.1	4.0	4.3	
a''	6	386.5	6	386.7	1.5	1.7	84.4	0.1	1.6	

¹⁾ Zusätzliche, durch Site-Effekte hervorgerufene Absorptionen, wurden im Spektrum gefunden.

²⁾ Diese Schwingungen wurden nicht beobachtet.

³⁾ Experimentelle Daten stehen nicht zur Verfügung.

Tabelle 4

IR-Argonmatrixspektrum¹⁾, Zuordnungen und berechnete (TVFF)
Grundschwingungen (cm⁻¹) der cis-HSNO Isotopen

Schwingung	HSNO	HS ¹⁵ N ¹⁸ O	DSNO	H ¹⁴ SNO ¹⁸ O ³⁾ $\Delta\tilde{\nu}(\text{calc.})$	HSN ¹⁸ O ³⁾ $\Delta\tilde{\nu}(\text{calc.})$
Sym. Nummer	$\tilde{\nu}(\text{obs.})$ abs. %	$\tilde{\nu}(\text{calc.})$	$\Delta\tilde{\nu}(\text{obs.})$	$\Delta\tilde{\nu}(\text{calc.})$	$\Delta\tilde{\nu}(\text{calc.})$
a' 1	2566.0 <1	2566.0	0.0	0.0	0.0
2	1570.0 100	1569.3	26.0	26.0	43.1
3	858.5 16	854.6	7.0	5.6	4.7
4	503.0 21	500.7	6.0	7.5	6.4
5	307.0 13	309.7	3.5	3.1	4.6
a'' 6	406.5 3	406.5	1.5	1.8	1.7

¹⁾ Zusätzliche, durch Site-Effekte hervorgerufene Absorptionen, wurden im Spektrum gefunden.

²⁾ Diese Schwingungen wurden nicht beobachtet.

³⁾ Experimentelle Daten stehen nicht zur Verfügung.

SNO-bend/SH-str. Weiter konnten vier Wechselwirkungsmatrixelemente transferiert werden: SNO-bend/NO-str, SN-str/NO-str, SN-str/HSN-bend, SN-str/SNO-bend. Diese nehmen also für cis- wie für trans-HSNO den selben Wert an und werden gleichzeitig angepasst. Damit wurde eine Anpassung von 18 Kraftkonstanten an 20 Frequenzen und 12 Isotopenverschiebungen vorgenommen. Die besten Anpassungen lieferten RMS-Werte (mittleres Fehlerquadrat) von 2.23 cm^{-1} für die Frequenzen und 0.68 cm^{-1} für die Verschiebungen. Ausschnitte aus den IR-Spektren mit ihrem Verhalten bei den Photolysen sind in den Abbildungen 3-5 dargestellt, die Zuordnungen sowie die Resultate der Normalkoordinatenanalyse sind in den Tabellen 1-4 aufgeführt.

2.3 Diskussion

Wie in vergleichbaren Molekülen (HONO /28,29/, CH_3ONO /30-32/) liegt auch bei HSNO die NO-Streckschwingung des trans-Rotameren bei höherer Energie als diejenige des cis-Rotameren. Charakteristisch für Thionitrite scheinen die geringen Unterschiede in den Bandenlagen zwischen den Spektren der cis- und trans-Struktur zu sein. Wird dieser Unterschied als mittlere Energiedifferenz über alle f Schwingungen ausgedrückt,

$$\langle \Delta \bar{\nu} \rangle = f^{-1} \sum^f [\bar{\nu}_i(\text{trans}) - \bar{\nu}_i(\text{cis})],$$

so findet man für HSNO $\approx 30 \text{ cm}^{-1}$, für $\text{CH}_3\text{SNO} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ /24/. Beträchtlich grösser sind diese Werte dagegen bei den Nitriten; so zeigen HONO /26,27/ und CH_3ONO /30-32/ $\langle \bar{\nu} \rangle$ von 100 und 70 cm^{-1} .

Die TVFF-Methode, die bisher für grössere Moleküle bereits gute Resultate geliefert hat, scheint auch für ein kleines, vieratomiges Molekül gut anwendbar zu sein. Vergleiche mit den ab-initio Kraftfeldern (siehe später) zeigen, dass die gemäss den TVFF-Kriterien Null gesetzten Konstanten in den berechneten Kraftfeldern tatsächlich den kleinsten Elementen entsprechen. Weiter ist auch die Uebereinstimmung zwischen den angepassten Ausserdiagonalelementen und ihren entsprechenden ab-initio Werten

befriedigend. Die Wahl von Tchir und Spratley, nur eine Wechselwirkungskonstante anzupassen, nämlich das Element SN-str/HSN-bend, scheint bei Vergleichen mit den hier vorliegenden Kraftfeldern nicht gerechtfertigt zu sein. Auch ihre Werte für die Kraftkonstanten der SNO-Biegeschwingung und der Torsion von trans-HSNO (0.529 und 0.200 mdyn Å rad⁻²) widersprechen sowohl den TVFF-Werten als auch den Ergebnissen der ab-initio Rechnung. Die hier vorliegenden Resultate stehen in guter Übereinstimmung mit veröffentlichten Kraftkonstanten des Moleküls HONO von McGraw et al. /29/. Die Kraftkonstante für die ONO-Biegeschwingung und die Torsion für trans-HONO sind 1.588 und 0.1295 mdyn Å rad⁻². Auch in cis- und trans-Nitrosomethanol liegen die Kraftkonstanten für die Torsion mit 0.1067 und 0.1289 mdyn Å rad⁻² /33/ im selben Bereich.

Die ab-initio berechnete Verteilung der potentiellen Energie (PED) stimmt gut mit derjenigen überein, die mit einer Normalkoordinatenanalyse erhalten wird. In beiden Isomeren tragen die internen Koordinaten S₄ (SNO-bend) hauptsächlich zu ν₄ und S₅ (SN-str) hauptsächlich zu ν₅ bei, während bei Tchir und Spratley S₄ stark zu ν₅ und S₅ stark zu ν₄ beitragen.

Das Molekül HONO, welches bereits eingehend untersucht wurde /28,34/, weist bezüglich der lichtinduzierten Isomerisierung ein ähnliches Verhalten wie HSNO auf. McDonald, Shirk und Shirk /35,36/ konnten zeigen, dass Isomerisierung nach selektiver IR-Laser-Einstrahlung in die OH-Streckschwingung sowohl des cis- als auch des trans-HONO Moleküls abläuft. Ein Mechanismus wurde postuliert /28/, wonach die absorbierte Energie auf einen Oberton der Torsion übertragen wird. Die starke Kopplung der Torsion an die Matrix führt anschliessend auf der andern Seite der Barriere zu einer raschen Desaktivierung.

Die Barrierenhöhe in HONO für eine cis→trans-Isomerisierung wurde zu ≈4050 cm⁻¹ berechnet /29/. Die OH-Schwingungen liegen bei 3552 cm⁻¹ (trans) und 3498 cm⁻¹ (cis), die Torsionen haben Frequenzen von 583 cm⁻¹ (trans) und 658 cm⁻¹ (cis) /28,35/. Für HSNO wurde eine obere Grenze für die Torsionsbarriere von ≈3180 cm⁻¹ berechnet /27/. Die SH-Schwingungen liegen bei 2613 cm⁻¹ (trans) und 2566 cm⁻¹ (cis), die Torsionen bei 386.5 cm⁻¹ (trans) und 406.5 cm⁻¹ (cis). Für beide Moleküle ist also eine starke

Kopplung zwischen der OH-(SH-)Streckschwingung und dem fünften Oberton der Torsion möglich. Wie bei HONO nehmen auch bei HSNO nach breitbandiger IR-Bestrahlung die Absorptionen des trans-Isomeren auf Kosten derjenigen des cis-Isomeren zu.

Dank schmalbandiger Bestrahlungen konnten somit in HSNO gezielt cis-trans-Isomerisierungen induziert werden. Dadurch wurde eine eindeutige Zuordnung der IR-Absorptionen zum cis- und trans-Isomeren ermöglicht. Alle 12 Grundschrwingungen von cis- und trans-HSNO konnten identifiziert und mit den Daten der gemessenen isotonen Modifikationen von HSNO erfolgreich eine Normalkoordinaten durchgeführt werden.

IR-induzierte Isomerisierungen sind aus verschiedenen Gründen von Interesse. Während die elektronischen Absorptionsspektren von cis- und trans-Isomeren meist nur geringfügig verschieden sind, unterscheiden sich die IR-Spektren eindeutig. Demnach erlaubt eine Anregung mit IR-Licht eine viel bessere Selektivität. Zusätzlich beinhalten IR-Quanten weit weniger Energie als Photonen im Sichtbaren oder gar im Ultraviolett. Die Gefahr einer photochemischen Nebenreaktion ist somit geringer. Dies ist besonders im Hinblick auf eine mögliche Verwendung einer solchen Reaktion als optischen Schalter von Bedeutung. Eine zu diesem Zweck geeignete Substanz müsste eine grosse Zahl solcher Isomerisierungszyklen unbeschadet überstehen. Schon eine Nebenreaktion mit einer geringen Quantenausbeute würde jedoch mit der Zeit zur Zerstörung der Substanz führen

3. EIN NEUES MOLEKÜL: HONS

3.1 Bestrahlung bei 365 nm

Eine frisch präparierte Argonmatrix, die wiederum cis-HNSO im Verhältnis $M/A \approx 1000$ enthielt, wurde mit 250 nm bestrahlt bis die Absorptionsbanden von cis-HNSO beinahe verschwunden waren. Es lag damit ein hauptsächlich aus cis-HOSN und cis- und trans-HSNO bestehendes Gemisch vor. Ein weiterer Photolyseschritt wurde nun mit Licht der Wellenlänge 365 nm durchgeführt. In dieser Region des Spektrums wurde von Niki et al. /22/ bei Methylthionitrit eine mittelstarke Absorptionsbande gefunden. Die Annahme, HSNO besitze ein ähnliches elektronisches Absorptionsspektrum wie Methylthionitrit, dürfte wohl gerechtfertigt sein. Nach einigen Stunden konnte tatsächlich ein starker Rückgang der IR-Absorptionen von cis- und trans-HSNO beobachtet werden, diejenigen von cis-HOSN gingen jedoch auch langsam zurück. Aufgrund ihres verschiedenen photochemischen Verhaltens mussten die neu eingewachsenen IR-Banden verschiedenen Molekülen angehören. Einige Banden konnten einer Rückbildung von cis-HNSO zugeschrieben werden und vier weitere Absorptionen entsprachen genau denjenigen, die von Tchir und Spratley dem trans-HNSO zugeordnet worden waren. Die sechs restlichen Absorptionen jedoch konnten mit keinem der bisher bekannten Moleküle identifiziert werden und mussten offensichtlich zu einer neuen Spezies gehören. Die sich vorerst wegen des Vorhandenseins einer typischen OH-Schwingung aufdrängende Identifikation mit trans-HOSN musste aufgrund der Resultate der ab-initio Rechnungen (siehe Kapitel 3.4. und /37/) fallen gelassen werden. Sowohl die Analyse der IR-Spektren wie auch die Resultate der Rechnungen führten schliesslich dazu, dass diese Frequenzen dem neuen Molekül trans-HONS zugeordnet werden konnten. Das Spektrum mit Angabe der Zuordnung der Banden zeigt Abbildung 6. Anschliessende weitere Photolyseexperimente an diesem neuen System zeigten, dass mit den Bestrahlungswellenlängen $\lambda > 610$ nm trans-HONS und $\lambda > 530$ nm trans-HONS und trans-HNSO zurückgingen. Simultan wuchsen die Frequenzen von cis- und trans-HSNO wieder ein, ohne dass cis-HOSN zurückgebildet wurde. Beide bei 365 nm hergestellte Moleküle scheinen somit

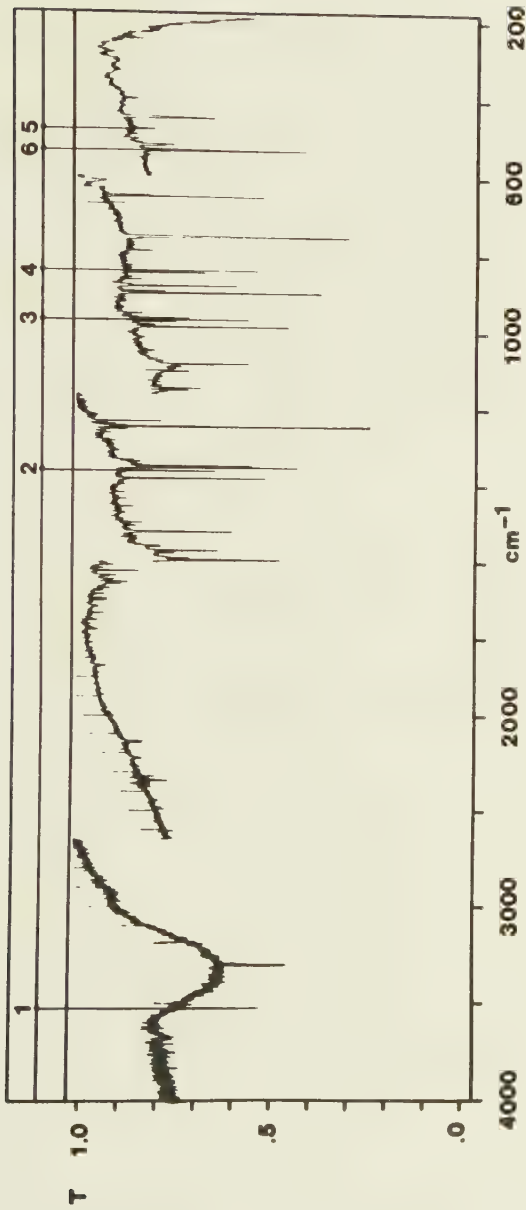


Abb. 6: Matrix-IR-Spektrum von trans-HONS in Argon

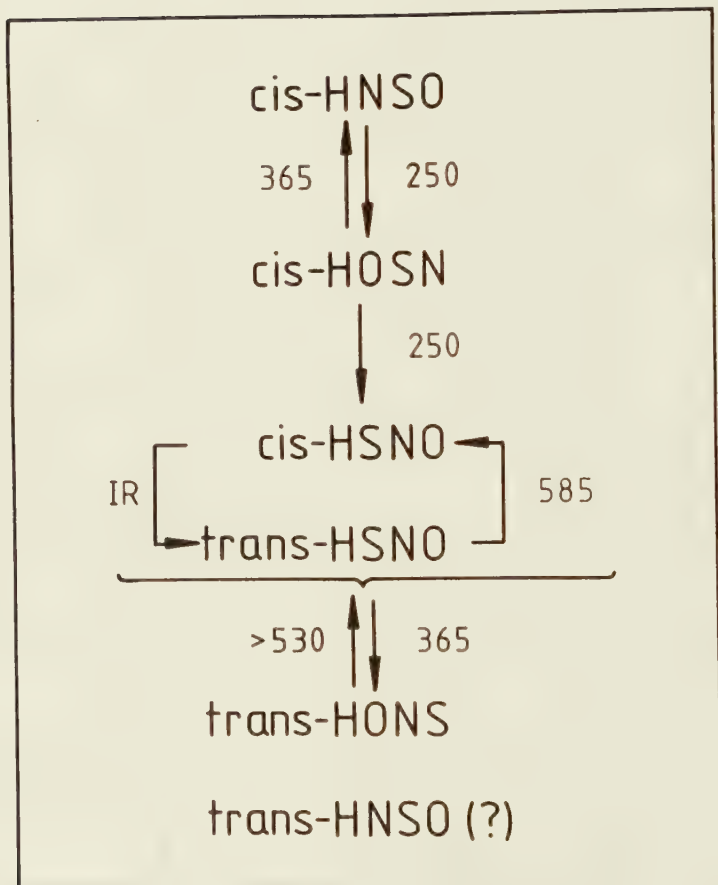


Abb. 7: Reaktionen im System HNSO

Absorptionsbanden im langwelligen Bereich des Spektrums aufzuweisen. Ueber eine weitere Sequenz von Photolyseschritten konnte zudem nachgewiesen werden, dass HONS und trans-HNSO wirklich aus HSNO gebildet werden und das HOSN offenbar wiederum in cis-HNSO umgewandelt wird. Eine Zusammenfassung der photochemischen Reaktionen dieses Systems zeigt Abbildung 7.

3.2 Infrarotspektren und Normalkoordinatenanalyse

Die folgende Untersuchung befasst sich nicht weiter mit den von Tchir und Spratley dem trans-HNSO zugeordneten Banden sondern nur noch mit den bisher noch unbekannten Frequenzen. Als typische Absorption darf wohl die bei 3508 cm^{-1} liegende Frequenz bezeichnet werden, die charakteristisch für eine OH-Streckschwingung ist. Aus diesem Grund mussten zunächst die folgenden Moleküle in Betracht gezogen werden: trans-HOSN und cis- und trans-HONS. Aus den Spektren des mit ^{15}N -markierten HNSO ist ersichtlich, dass dieses unbekannte Molekül zwei ähnlich grosse ^{15}N -Verschiebungen aufzuweisen scheint. Im Falle von trans-HOSN dürfte jedoch nur die SN-Streckschwingung einen grösseren Shift aufweisen; dieses Molekül muss somit ausser Betracht fallen. Bei cis- und trans-HONS hingegen sind zwei markante ^{15}N -Verschiebungen durchaus zu erwarten, nämlich je eine für die NO- und die NS-Streckschwingungen. Wird die Lage der OH-Streckschwingung mit ähnlichen Molekülen wie HONO (cis: 3482 cm^{-1} , trans: 3588 cm^{-1}), mit ab-initio SCF-Werten (cis: 3753 cm^{-1} , trans: 3921 cm^{-1}) oder entsprechenden CI-Grössen (cis: 3482 cm^{-1} , trans: 3685 cm^{-1}) verglichen, so erscheint eine Zuordnung zu trans-HONS als wahrscheinlicher. Dies umsomehr, als die Erfahrung zeigt, dass die SCF-berechneten Frequenzen der jeweils höchstliegenden Schwingung mit 'erstaunlicher Genauigkeit' 10% zu gross herauskommen (was für die SCF-Frequenz von 3921 cm^{-1} spricht), die CI-Frequenzen jedoch nie kleiner als die gemessenen Frequenzen sind (was gegen die CI-Frequenz von 3482 cm^{-1} spricht).

Besonders schwierig gestaltete sich die Zuordnung der Absorptionen der deuterierten Moleküle. Tchir und Spratley konnten dem trans-DNSO lediglich zwei Frequenzen zuschreiben, nämlich die SO-Streckschwingung (1380 cm^{-1}) und die SN-Streckschwingung (951 cm^{-1}). Da die Schwingung bei 1380 cm^{-1} in der vorliegenden Arbeit nie gefunden werden konnte, muss auch an der Zuordnung der zweiten Bande gezweifelt werden. In dieser Untersuchung wurde diese Bande bei 951 cm^{-1} schliesslich dem Molekül trans-HONS zugeordnet.

Für die Normalkoordinatenanalyse definierten wir die internen Koordinaten wie folgt: S_1 : OH-str(a'), S_2 : NS-str(a'), S_3 : HON-bend(a'), S_4 : NO-str(a'),

Tabelle 5

Kraftkonstanten¹⁾ von cis- und trans- HONS

	TVFF ²⁾		CI		SCF	
	trans		trans	cis	trans	cis
<i>Diagonalelemente</i>						
OH-str	6.9454 (0.0470)		7.600	6.7936	8.5963	7.8911
OO-str	7.1415 (0.0658)					
SN-str	7.0396 (0.5293)		7.0100	6.7407	8.0546	7.4397
HON-bend	0.8045 (0.0324)		1.0562	1.0780	1.1622	1.1940
NO-str	3.5827 (0.3130)		4.7854	5.1777	6.2597	6.6177
SNO-bend	1.7494 (0.5081)		1.8091	1.9930	1.9215	2.0671
tors	0.1280 (0.0040)		0.1744	0.2119	0.1677	0.2152
<i>Wechselwirkungselemente</i>						
OH-str		SN-str	-0.0265	0.0763	-0.0872	0.0031
		HON-bend	0.1021	0.1351	0.0634	0.1211
		NO-str	0.1233	0.4686	0.1526	0.4561
SN-str		SNO-bend	0.1236	-0.0618	0.0989	-0.0816
		HON-bend	0.0825	-0.0453	0.0511	-0.0165
		NO-str	1.0072	0.8889	1.5069	1.5334
	1.4710 (0.4105)	SNO-bend	0.5577	0.6846	0.5182	0.7010
	1.7306 (0.7110)	NO-str	0.5593	0.4729	0.6203	0.4885
HON-bend	0.2189 (0.1873)	SNO-bend	0.0479	-0.1081	0.1927	-0.0789
	0.1882 (0.1528)	NO-bend	0.6648	0.5742	0.8254	0.6689
NO-str	0.4181 (0.2738)	SNO-bend				

¹⁾ Einheiten in mdyn Å⁻¹, mdyn rad⁻¹ oder mdyn Å rad⁻².

²⁾ Die Zahl in der Klammer gibt die Standardabweichung an.

Tabelle 6

Berechnete Frequenzen (cm^{-1}) und Verteilung der potentiellen Energie ¹⁾ für trans-HONS, berechnete Frequenzen (cm^{-1}) von cis-HONS

(TVFF)	(CI)	(SCF)	OH	HON	SN	NO	SNO	Tors
<i>trans</i>								
3528.0	3685.1	3920.8	100(100;100)					
1359.3	1482.4	1616.2		90(93;90)	0(6;10)		0(0; 4)	
968.5	1071.4	1146.4		7(9; 8)	79(70;46)	11(20;31)	13(0; 3)	
841.7	947.4	1071.4			19(9;44)	74(78;55)	12(12; 0)	
478.3	512.0	538.2				13(0;13)	76(97;93)	
531.2	600.0	607.7						100(100;100)
<i>cis</i>								
3481.9	3752.7							
1502.3	1612.4							
1104.5	1175.5							
957.2	1059.0							
527.3	558.3							
716.7	753.6							

¹⁾ Die Verteilung der potentiellen Energie (in %) ist in folgender Form angegeben: TVFF(CI;SCF)

Tabelle 7

IR-Argonmatrixspektrum, Zuordnungen und berechnete (TVFF)
Grundschwingungen (cm^{-1}) der trans-HONS Isotopen

Sym.	Schwingung	HONS		HO ¹⁵ NS		DONS		DO ¹⁵ NS	
		Nummer	$\tilde{\nu}(\text{obs.})$	abs. %	$\tilde{\nu}(\text{calc.})$	$\Delta\tilde{\nu}(\text{obs.})$	$\Delta\tilde{\nu}(\text{calc.})$	$\Delta\tilde{\nu}(\text{obs.})$	$\Delta\tilde{\nu}(\text{calc.})$
a'	1		3528.0	50	3528.0	0.0	0.0	920.0	920.0
	2		1363.3	46	1359.3	5.8	5.5	260.3	256.3
	3		969.5	60	968.5	18.2	19.4	17.7	18.6
	4		842.1	67	841.7	14.1	12.5	59.1	57.3
	5		476.5	13	478.3	2.7	5.0	11.0	15.1
a''	6		531.3	100	531.2	0.3	0.7	2)	138.0
								2)	139.0

2) Diese Schwingungen wurden nicht beobachtet.

S_5 :SNO-bend(a'), S_6 :Torsion(a''). Gemäss der TVFF-Kriterien konnten die folgenden Nichtdiagonalelemente Null gesetzt werden: OH-str/SN-str, OH-str/HON-bend, OH-str/NO-str, OH-str/SNO-bend und SN-str/HON-bend. Es mussten demnach noch 12 Kraftkonstanten an 11 Frequenzen und 11 Isotopenverschiebungen angepasst werden. Zur Berechnung der G-Matrix diente die SCF-optimierte Geometrie (die Verwendung der später berechneten CI-Geometrie führte kaum zu Änderungen). Die besten Fits ergaben RMS-Werte von 2.4 cm^{-1} für die Frequenzen und 2.2 cm^{-1} für die Verschiebungen. Die Resultate der Zuordnung und der Normalkoordinatenanalyse sind in den Tabellen 5-7 aufgeführt.

3.3 Diskussion

Interessant am System HNSO ist zweifelsohne, dass jede Atomkombination, die vom Standpunkt des Chemikers aus gesehen als sinnvoll gelten kann, in mindestens einer rotameren Form über photochemische Prozesse herstellbar ist. Erstaunlicherweise scheint das neue Molekül HONS nur in der trans-Form vorzuliegen, obwohl die Energiedifferenz ($E_{\text{cis}} - E_{\text{trans}} \approx 0.42 \text{ kJ/Mol}$ (SCF) oder 0.96 kJ/Mol (CI)) zwischen den beiden Formen relativ gering ist. Auch über weitere photochemische Prozesse scheint das cis-Isomere nicht herstellbar zu sein. Schon Bestrahlung im Sichtbaren mit $\lambda > 610 \text{ nm}$ führten zu einer Abnahme der Banden von trans-HONS und zu einer Rückbildung von cis- und trans-HSNO. Für die Isomerisierung von HONS zu HSNO scheint demzufolge nur eine ziemlich geringe Aktivierungsenergie $\sim 610 \text{ nm}$ entsprechen etwa 197 kJ/Mol benötigt zu werden. Eine niedrige Energiebarriere von etwa 150.2 kJ/Mol wird auch von SCF-Rechnungen vorausgesagt. Diese Isomerisation, die bei $\lambda > 610 \text{ nm}$ induziert wird, weist natürlich auch darauf hin, dass HONS wie auch HSNO einen elektronischen Uebergang bei tiefer Energie besitzen.

Die Kraftkonstanten, die gemäss der TVFF-Kriterien weggelassen werden können, entsprechen im SCF- wie auch im CI-Feld durchwegs sehr kleinen Elementen. Diese Kriterien zur Reduktion von anzupassenden Kraftkonstanten bewähren sich auch hier. Die Ausserdiagonalelemente der ab-initio

berechneten Kraftkonstantenmatrix stimmen meist befriedigend mit den Grössen, die die Normalkoordinatenanalyse liefert, überein. Wie in HONO und HNSO /29,19/ ist es auch bei HONS offenbar nicht möglich, die OH- und OD-Streckschwingung mit denselben Konstanten befriedigend anzupassen. Vergleiche mit bekannten Kraftkonstanten zeigen, dass die angepassten Diagonalelemente vernünftig sind. Die Konstante für die HON-Biegeschwingung (hier $0.804 \text{ m dyn } \text{\AA} \text{ rad}^{-2}$) lässt sich vergleichen mit derjenigen von HONO ($0.765 \text{ m dyn } \text{\AA} \text{ rad}^{-2}$). Auch mit HONO vergleichbar ist der Wert für die NO-Streckschwingung. Während diese Konstante in HONS $3.583 \text{ m dyn } \text{\AA}^{-1}$ beträgt, ist sie in HONO $3.084 \text{ m dyn } \text{\AA}^{-1}$. Die SN-Bindung entspricht hier, wie auch in HNSO, etwa einer Doppelbindung. Die Kraftkonstanten für diese Schwingungen sind für HONS und HNSO 7.040 resp. $6.47 \text{ m dyn } \text{\AA}^{-1}$. Davon stark verschieden sind die Konstanten für eine Einfachbindung (HSNO: $1.544 \text{ m dyn } \text{\AA}^{-1}$) oder für eine Dreifachbindung (HOSN: $9.90 \text{ m dyn } \text{\AA}^{-1}$). Auch die Übereinstimmung zwischen den Konstanten für die SNO-Biegeschwingung ist ausgezeichnet. Während sie in HSNO $1.420 \text{ m dyn } \text{\AA} \text{ rad}^{-2}$ beträgt, wurde hier $1.749 \text{ m dyn } \text{\AA} \text{ rad}^{-2}$ gefunden. Die Torsion schliesslich, deren Konstante hier zu $0.128 \text{ m dyn } \text{\AA} \text{ rad}^{-2}$ bestimmt wurde, passt gut zu den Werten von HONO ($0.1295 \text{ m dyn } \text{\AA} \text{ rad}^{-2}$) oder HSNO ($0.1228 \text{ m dyn } \text{\AA} \text{ rad}^{-2}$).

Während der von der Normalkoordinatenanalyse gelieferte RMS-Wert für die Frequenzen (2.4 cm^{-1}) befriedigend ist, ist derjenige für die Isotopenverschiebungen mit 2.2 cm^{-1} relativ schlecht (Vergleich mit HSNO: 0.68 cm^{-1}). Das hier vorliegende Kraftfeld darf demnach noch nicht als endgültig betrachtet werden; zur Verbesserung müssen noch weitere Isotopomere von HONS vermessen werden.

Selektive Bestrahlung in den S_2 -Zustand von HSNO erlaubte die Herstellung des neuen, offenbar thermodynamisch sehr instabilen Moleküls trans-HONS. Die Existenz dieses Moleküls wurde von den Rechnungen richtig vorausgesagt. Erst das Auffinden von trans-HONS erlaubte es, das vollständige Reaktionssystem (Abb. 7) von HNSO aufzustellen. Die Zuordnung der Schwingungen erfolgte mit Hilfe von Isotopen Modifikationen. Eine Normalkoordinatenanalyse wurde durchgeführt und ein vorläufiges Kraftfeld bestimmt.

4. QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGEN

4.1. Gleichgewichtsgeometrien und Frequenzen

Alle cis- und trans-Gleichgewichtsgeometrien sowie alle Sattelpunkte der jeweiligen cis-trans-Isomerisationen wurden für alle bekannten Moleküle des HNSO- Systems auf dem SCF-Niveau optimiert. Für die uns besonders interessierenden Moleküle cis- und trans-HSNO und cis- und trans-HONS wurden zudem auch CI-Rechnungen durchgeführt. Erfahrungsgemäss sind die Bindungslängen und Bindungswinkel guter ab-initio SCF-Rechnungen bereits recht genau; der mittlere Fehler für Atomabstände beträgt etwa 0.02-0.04 atomare Einheiten, während der Fehler für die Winkel 1-2° betragen /5a/. Die Bezeichnung 'gute ab-initio Rechnungen' weist insbesondere auf die Verwendung genügend grosser und gut ausgewogener Basissätze hin, speziell auf die Berücksichtigung von Polarisationsfunktionen. Die optimierten Geometrien aus unseren Rechnungen sind in den Tabellen 8 - 10 aufgeführt. Die SH-Abstände und die HSN-Bindungswinkel von trans- und cis-HSNO wurden mit der CI-Methode zu 1.333 und 1.336 Å sowie zu 90.190° und 92.485° berechnet und lassen sich ausgezeichnet mit den durch Mikrowellenspektroskopie bestimmten Strukturdaten von trans- und cis- Monothioameisensäure vergleichen /38/. Dort wurden die SH-Abstände zu 1.354 Å und 1.335 Å und die HSC-Winkel zu 92.5° resp. 94.9° bestimmt.

Während die cis-trans-Isomerisierungen bei HSNO und HONS über die Änderung des Torsionswinkels ablaufen, liegt der Uebergangszustand von HNSO in der Molekülebene. Dies ist insofern verständlich, als dass es sich hier um eine Rotation um eine Doppelbindung handelt, was energetisch sehr ungünstig ist.

Bei der Normalkoordinatenanalyse von trans-HONS hat sich gezeigt, dass sich die G-Matrix offenbar nur unwesentlich ändert, wenn anstelle der SCF- die CI-optimierte Geometrie verwendet wird. Demzufolge ist zur Bestimmung der Geometrie unbekannter Moleküle zwecks Durchführung einer Normalkoordinatenanalyse die doch an Rechenzeit sehr aufwendige Optimierung auf dem CI-Niveau oft kaum notwendig.

Viel bedeutender hingegen ist der Einfluss der CI-Rechnungen bei der Bestimmung von Kraftkonstanten. Während SCF-berechnete Diagonalelemente einer Kraftkonstantenmatrix üblicherweise wesentlich zu gross sind, bringen CI-Rechnungen eine deutliche Verbesserung. Mit noch grösserem Aufwand (MCSCF-CI- oder CEPA-Rechnungen /5a/) lassen sich heute sogar sehr gute Kraftfelder berechnen /39/. Da die SCF- und CI-Frequenzen der Moleküle HNSO und HONS bereits in den Tabellen 2 und 6 aufgeführt sind, enthält Tabelle 11 nur noch die berechneten und gemessenen Frequenzen von HNSO und HOSN.

Wie sich bei der Berechnung der Kraftkonstanten für die Torsion von trans-HOSN gezeigt hat, entspricht dieses 'Molekül' keinem Minimum auf der Energiehyperfläche sondern einem Sattelpunkt. Ein Sattelpunkt ist definiert durch das Vorhandensein genau einer negativen Kraftkonstanten (hier derjenigen der Torsion). Dieses doch sehr unerwartete Ergebnis der Rechnungen lieferte wichtige Hinweise für die Zuordnung der IR-Absorptionen des unter 3.1. neu hergestellten Moleküls. Im Einklang mit den experimentellen Hinweisen konnte auch aufgrund der Rechenergebnisse trans-HOSN als mögliches Photolyseprodukt ausgeschlossen werden.

Die berechneten SCF-Frequenzen sind wie üblich zu gross /47/. Die Abweichungen sind jedoch in gewissem Sinne systematisch. Subtrahiert man von den höchstliegenden Schwingungen (XH mit X=O,S,N) jeweils 10%, so werden Frequenzen erhalten, die erstaunlich gut mit den gemessenen übereinstimmen. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass Verfahren entwickelt wurden, die über empirische Veränderungen der Diagonalelemente eines SCF-Kraftfeldes sehr gute Resultate liefern /40/. Diese Methoden scheinen jedoch nur für ganz spezielle Basissätze geeignet zu sein; in den hier betrachteten Systemen erschwert zudem der Schwefel die Rechnungen zusätzlich.

4.2. Relative Energien

Dass die Berechnung relativer Energien sehr stark von der Qualität des Basissatzes abhängt, hat Turner /41/ gerade für HNSO und HOSN gezeigt.

Tabelle 8

ab-initio optimierte Geometrien von trans- und cis-HSNO
sowie des Übergangszustandes der cis-trans-Isomerisierung

	trans		TS		cis	
	SCF	CI	SCF	CI	SCF	CI
Bindungsabstände (Å)						
SH	1.381	1.333	1.333		1.335	1.336
SN	1.813	1.895	1.928		1.807	1.894
NO	1.150	1.171	1.136		1.062	1.174
HSN	93.041	90.198	91.693		95.062	92.485
HSNO	112.894	113.584	112.451		114.031	113.216
Torsion	180.000	180.000	86.122		0.000	0.000

Tabelle 9

ab-initio optimierte Geometrien von trans- und cis-HONS
sowie des Übergangszustandes der cis-trans-Isomerisierung

	trans		TS		cis	
	SCF	CI	SCF	CI	SCF	CI
Bindungsabstände (Å)						
OH	0.949	0.966	0.950		0.965	0.977
NO	1.333	1.379	1.392		1.310	1.351
NS	1.549	1.576	1.536		1.569	1.585
HON	104.106	101.134	105.395		102.024	106.148
ONS	114.300	112.414	114.191		112.344	117.717
Torsion	180.000	180.000	85.697		85.774	0.000

Tabelle 10

optimierte ab-initio-SCF-Geometrien von HNSO und HOSN

	HNSO			HOSN		
	cis	TS	trans	cis	trans	
Bindungslänge (Å)	NH 1.009 NS 1.482 SO 1.435	0.983 1.435 1.418	1.009 1.487 1.418	0.952 1.625 1.441	0.950 1.632 1.435	
Bindungswinkel	HNS 115.755 NSO 120.141 Torsion 0.000	190.849 119.806 0.000	108.419 116.388 180.000	HOS 110.445 OSN 114.913 Torsion 0.000	108.962 113.061 180.000	

Tabelle 11

SCF-berechnete und gemessenen Frequenzen von HNSO und HOSN

Schwingung	cis-HNSO			trans-HNSO			cis-HOSN		
	Nr.	$\tilde{\nu}(\text{calc.})$	$\tilde{\nu}(\text{obs.})$	$\tilde{\nu}(\text{calc.})$	$\tilde{\nu}(\text{obs.})$	$\tilde{\nu}(\text{calc.})$	$\tilde{\nu}(\text{calc.})$	$\tilde{\nu}(\text{obs.})$	$\tilde{\nu}(\text{obs.})$
a'	1	3633.9	3308.5	3631.3		3912.9	3912.9	3519.8	
	2	1469.8	1248.7	1484.5	1382.0	1396.9	1396.9	1320.8	
	3	1282.7	1082.7	1248.4	986.0	1206.1	1206.1	991.8	
	4	1086.5	900.4	1099.1	881.0	832.1	832.1	673.9	
	5	508.0	447.4	561.5		445.6	445.6	374.0	
a''	6	900.5	754.7	810.1	651.0	398.4	398.4	417.5	

Tabelle 12

Berechnete Energie für cis- und trans-Konfigurationen sowie für die Sattelpunkte der cis-trans-Isomerisierungen.

	cis-HNSO	trans-HNSO	cis-HSON	trans-HSON	cis-HSNO	trans-HSNO	cis-HONS	trans-HONS
Energie (Hartree)	-527.04854	-527.03976	-527.03492	-527.02667	-527.03516	-527.03607	-527.02049	-527.02065
rel. Energie (kJ/Mol)	0.00	23.05	35.76	57.42	35.03	32.66	73.65	73.23
Geometrie des Übergangszustandes	planar		trans-HONS		nicht-planar		nicht-planar	
Barriere	5143cm ⁻¹		keine		2540cm ⁻¹		4585cm ⁻¹	
Resultate der semiempirischen Rechnungen:								
MINDO	0.00	23.45	-28.00	-23.47	-227.53	-228.89	-182.40	-192.07
(kJ/Mol)								
MINDO/3	0.00	26.97	-20.88	-2.74	-21.83	4.05	-31.97	-10.03
(kJ/Mol)								

Tabelle 13

Berechnete Energie für cis- und trans-Konfigurationen sowie für die Sattelpunkte der cis-trans-Isomerisierungen auf CI-Niveau

	cis-HNSO	trans-HNSO	cis-HONS	trans-HONS
Energie (Hartree)	-527.62660	-527.62790	-527.61238	-527.61275
E(trans)-E(cis) (kJ/Mol)	-3.24		-0.96	
Barriere	3180cm ⁻¹		4601cm ⁻¹	

Bei Rechnungen mit kleinen Basissätzen ohne Polarisationsfunktionen ist HOSN stabiler als HNSO. Das gleiche Resultat liefern übrigens auch semiempirische Rechnungen (/42/, sowie Tabelle 12). Die Reihenfolge der Stabilität ändert sich jedoch, wenn grössere Basissätze mit Polarisationsfunktionen genommen werden. Aus dem Vergleich mit diesen berechneten Energien kann geschlossen werden, dass der in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Basissatz als 'genügend gut' gelten kann, und dass die damit berechneten relativen Energien recht vertrauenswürdig sein dürften. Die Energien der SCF-optimierten Geometrien sowie der Isomerisationsbarrieren sind in Tabelle 12 zusammengefasst, diejenigen der CI-Rechnungen in Tabelle 13. Die Tabelle 12 enthält zudem als Vergleich auch die Resultate von semiempirischen Rechnungen.

In HSNO wie auch in HONS führt die CI-Rechnung zu einem grösseren Energieunterschied zwischen den beiden Formen als die SCF-Rechnung. Der Unterschied zwischen cis- und trans-HONS beträgt nun 0.96 kJ/Mol und lässt sich mit dem ähnlichen HONO (1.69 kJ/Mol) gut vergleichen. Wie bei HONO ist auch bei HONS und bei HSNO die trans-Konformation stabiler ($\Delta E(\text{HSNO})=3.24$ kJ/Mol). Die Rotationsbarriere für HSNO wurde nicht auf dem CI-Niveau optimiert, sondern es wurde lediglich eine CI-Rechnung an der SCF-optimierten Geometrie ausgeführt. Für HONS hingegen wurde eine echte CI-Optimierung durchgeführt. Dies erforderte jedoch einen sehr grossen Aufwand an Rechenzeit. Es hat sich überdies gezeigt, dass die Energiebarriere in der SCF- wie in der CI-Rechnung beinahe gleich grosse Werte annimmt (4618 cm^{-1} (SCF) resp. 4681 cm^{-1} (CI) für den Uebergang trans-HONS $\rightarrow$ TS). Weit stärker auf die Grösse dieser Barriere wirkt sich dagegen die Schwingungsnulldpunktkorrektur aus, die ein Absinken der Energie des Uebergangszustandes (TS) auf 4196 cm^{-1} (SCF) und 4247 cm^{-1} (CI) für die gleiche Isomerisierung trans $\rightarrow$ cis bewirkt. Für die SCF-optimierten Geometrien von HSNO ist für eine trans $\rightarrow$ cis-Isomerisierung eine Aktivierungsenergie von 2740 cm^{-1} (2540 cm^{-1} für den Umkehrprozess) nötig. Die Nullpunktkorrektur bewirkt hier ein Absinken der Barriere auf 2395 cm^{-1} für die trans $\rightarrow$ cis-Isomerisierung und auf 2312 cm^{-1} für die cis $\rightarrow$ trans-Reaktion. Es ist nun leicht einsehbar, dass diese Barrieren genügend tief liegen, um durch Anregung im Infraroten entweder der

SH-Streckschwingung oder des ersten Obertones der NO-Steckschwingung eine Isomerisierung induzieren zu können.

Der Verlauf der SCF-Energien entlang der Reaktionskoordinaten der cis-trans-Isomerisierungen ist in Abbildung 8 wiedergegeben. Dabei ist zu beachten, dass jeweils nur die stationären Punkte optimiert wurden.

Wie Tabelle 12 zeigt, besitzt cis-HNSO erwartungsgemäss die tiefste Energie. Dieses Molekül scheint auch als einziges dieser Reihe bei Raumtemperatur einige Zeit stabil zu sein. Eindeutig am instabilsten sind die beiden HONS-Isomere. Ein Vergleich mit den ebenfalls aufgeführten Resultaten der semiempirischen Rechnungen zeigt, dass die Geometrien mit solchen Verfahren recht gut sein können /43/, obwohl die Energien falsch berechnet werden und zur Erklärung chemischer Eigenschaften der hier betrachteten Systeme ungeeignet sind. Immerhin erscheint trans-HOSN auch in der MINDO/3-Rechnung als Sattelpunkt. Das MNDO-Programm hingegen liefert nur positive Kraftkonstanten, von denen jedoch eine extrem klein ist.

4.3. Der Uebergangszustand der Isomerisierung HONS $\rightarrow$ HSNO

Wie die Experimente zeigten, konnte bereits mit Licht der Wellenlänge 610nm die Rückbildung von HSNO induziert werden. Dies bedeutet, dass die Aktivierungsenergie für diese Wasserstoffverschiebung höchstens etwa 196.7 kJ/Mol betragen darf. Für die vergleichbare Reaktion HNSO $\rightarrow$ HOSN wurde mit einer MNDO-Rechnung /42/ jedoch eine Barriere von 317.2 kJ/Mol berechnet.

Unter der Annahme, die Reaktion verlaufe zuerst über die Bildung von cis-HONS, wurde ein Uebergangszustand berechnet (ab-initio SCF). Die optimierte Geometrie (Abbildung 9) entspricht einem echten Sattelpunkt (die negative Kraftkonstante ist diejenige der OH-Streckschwingung) welcher 150.2 kJ/Mol oberhalb von cis-HONS liegt. Eine MNDO-Rechnung lieferte eine Barriere von 231.9 kJ/Mol, was mit dem experimentellen Befund eindeutig im Widerspruch steht.

Die Geometrie dieses SCF-berechneten Uebergangszustandes ist planar. Gegenüber HONS zeichnet er sich durch einen verkürzten NO-Abstand und

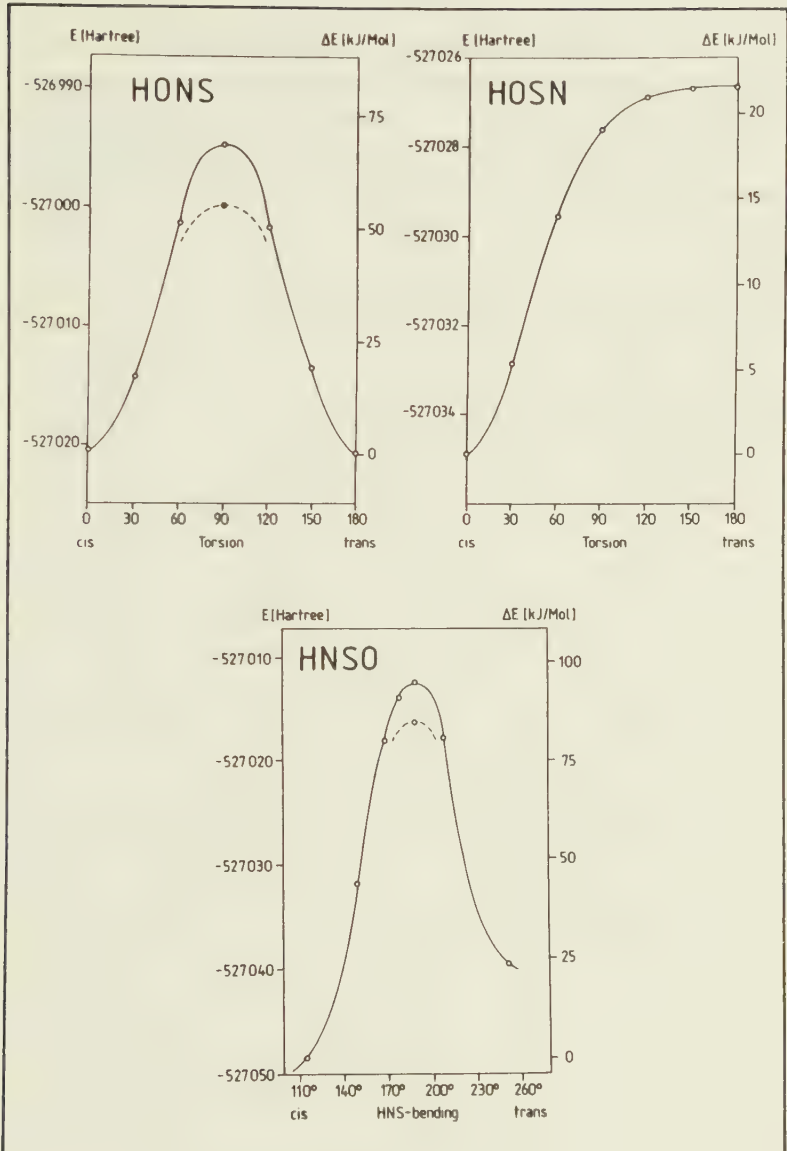


Abb. 8: SCF-berechnete Energieprofile für die cis-trans-Isomerisierungen

durch eine verlängerte NS-Bindung aus. Beide Abstände liegen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Die Abstände OH und SH sind gegenüber HONS resp. HSNO stark vergrößert. Das Energieprofil der Reaktion $\text{HONS} \rightarrow \text{HSNO}$ ist in Abbildung 10 dargestellt. Rechnungen über 1,2-Wasserstoffverschiebungen /42/ liefern ähnliche Reaktionsbarrieren von 149.4 kJ/Mol (DZ/SCF) und 167.4 kJ/Mol (DZ+P) /45/.

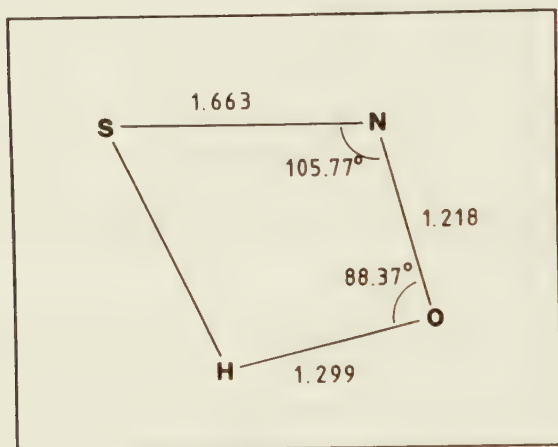


Abb. 9: SCF-optimierter Uebergangszustand der Reaktion
 $\text{HONS} \rightarrow \text{HSNO}$

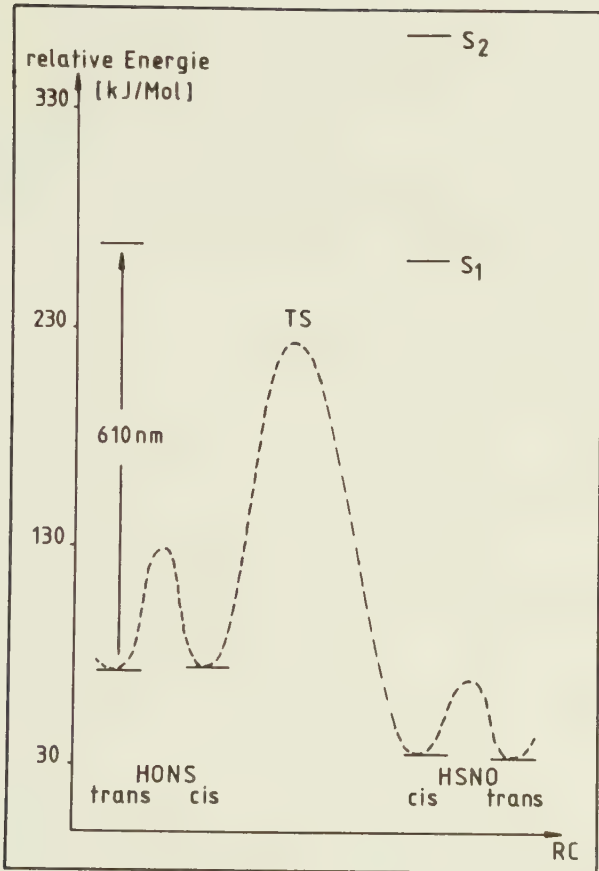


Abb. 10: Ungefähres Energieprofil der Reaktion $\text{HONS} \rightarrow \text{HSNO}$

4.4. Angeregte Zustände von HSNO

Während die UV-Spektren von Nitriten recht gut bekannt sind und sich durch einen charakteristischen Uebergang mit einem Maximum um 360 nm auszeichnen, sind die Spektren von Thionitriten weit weniger gut bekannt. Experimente von Christensen et al. /23/ und Niki et al. /22/ zeigen, dass Methylthionitrit einen Uebergang bei etwa 340 nm besitzt. Daneben fanden sie schwache Maxima im langwelligen Bereich bei etwa 510 und 545 nm. Um diese Absorptionen zuordnen zu können, wurden die tiefstliegenden ange-

Tabelle 14:

Energien der angeregten Zustände in nm

		S_1	S_2	S_3
CI	1 Ref		80	
	2 Ref		180	
MCSCF	Dz	347	243	172
	Dz+P		243	
MCSCF-CI	Dz	470	293	200
	Dz ^{a)}	526	422	292
	Dz+P		291	

a) Vertikale Uebergänge unter Verwendung der MCSCF-optimierten Geometrie des Grundzustandes mit der DZ Basis

regten Zustände von HSNO berechnet. Die Berechnung angeregter Zustände ist insofern heikel, als dass das Variationsprinzip zwar für die einzelnen Zustände gilt, nicht aber für deren Energiedifferenzen. Es hat sich gezeigt, dass die Energien dieser angeregten Zustände sehr stark von der Zahl der in der CI-Rechnungen berücksichtigten Referenzzustände

abhängen /46/. Als Referenzfunktionen müssen die MCSCF-Vektoren der jeweiligen Zustände genommen werden. Wegen der grossen Anzahl der Referenzzustände stellen solche Rechnungen hohe Ansprüche an die Speicherkapazität der Rechenanlage. Oft müssen deshalb eine grössere Anzahl von besetzten und virtuellen Orbitalen als eingefroren betrachtet werden. Da in der CI-Rechnung höhere Wurzeln berechnet werden müssen, wird auch die Rechenzeit entsprechend lang. In dieser Arbeit konnten lediglich einige vertikale Uebergangsenergien bestimmt werden. Die Geometrie entsprach der CI-optimierten Geometrie von trans-HSNO. Die Resultate sind in der Tabelle 14 enthalten; die wichtigsten, an den verschiedenen Uebergängen beteiligten Orbitale, sind in Abbildung 11 wiedergegeben. Die Rechnungen zeigen, dass im langwelligen Bereich des Spektrums tatsächlich ein erster elektronischer Uebergang zu finden ist, wie aus Vergleichen mit dem experimentellen Spektrum von Methylthionitrit /22/ auch zu erwarten war. Die MCSCF-Wellenfunktion deutet darauf hin, dass diese Absorption über die ganze SNO-Gruppe delokalisiert ist. Die hier berechneten Uebergangsenergien sind jedoch noch sehr unzuverlässig. Eine zweite Absorption liegt in einem Bereich, in dem auch Nitrite einen offenbar vergleichbaren elektronischen Uebergang aufweisen. Der Einfluss der Anzahl der Referenzfunktionen auf die Uebergangsenergien ist deutlich sichtbar (Tab. 14).

Alle Uebergänge sind demnach als $n\pi^*$ -Uebergänge zu klassifizieren. Interessanterweise scheinen an der $S_2 \leftarrow S_0$ -Absorption hauptsächlich a'' -Orbitale beteiligt zu sein.

Für die Berechnung der angeregten Zustände wurde der grössere DZ-Basisatz benutzt. Für die MCSCF-Rechnungen wurden die Konfigurationen berücksichtigt, die aus Anregungen aus den zwei höchsten besetzten Orbitalen in die zwei tiefsten unbesetzten Orbitale konstruiert werden konnten. Dies führte zu einem 'aktiven Raum' von 12 Referenzkonfigurationen für die a' -Zustände und aus 8 Referenzfunktionen für a'' -Zustände. Für die CI-Rechnungen mit der DZ- und der DZ+P-Basis wurden je 7 besetzte und virtuelle Orbitale eingefroren.

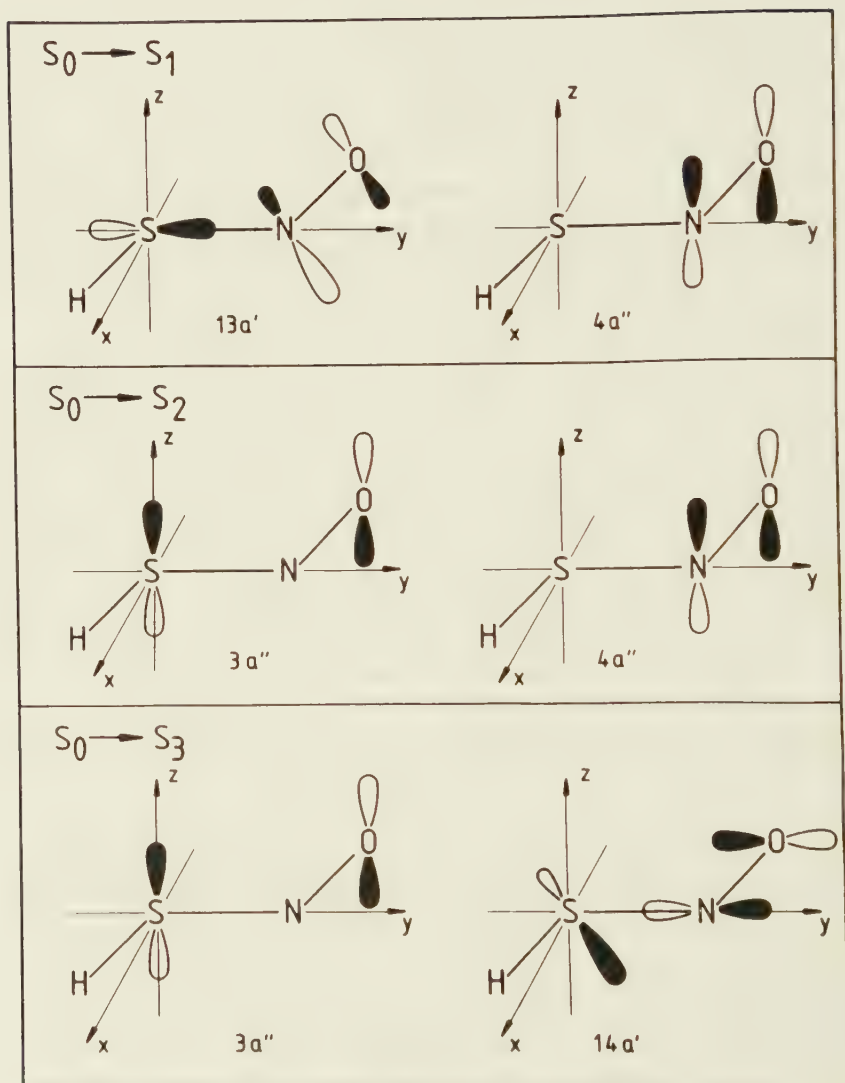


Abb. 11: Ungefähre Lokalisierung der tiefsten Uebergänge von HSNO

4.5. Bemerkungen

Es ist wohl unbestritten, dass mit ab-initio Rechnungen (SCF wie CI) sehr gute Gleichgewichtsgeometrien vorausgesagt werden können. Diese Rechnungen sind aber mit einem grossen Aufwand an Rechenzeit und Speicherkapazität verbunden. Während Optimierungen auf dem SCF-Niveau dank einer analytischen Gradientenmethode recht elegant durchgeführt werden

Tabelle 15:

Ungefäher Verbrauch an Rechenzeit für Geometrieoptimierungen

	mit Symmetrie	Sattelpunkt
1 Rechnung SCF	5 min	6 min
1 Rechnung CI	37 min	110 min
Optimierung MNDO	≈2 min	≈2 min
Optimierung SCF*	290 min	390 min
Optimierung CI*	2300 min	6930 min

*) Annahme: es seien drei Optimierungsschritte nötig.

können, erfolgen CI-Optimierungen punktweise. Einen Eindruck von der benötigten Rechenzeit für Moleküle des HNSO-Systems soll Tabelle 15 vermitteln: Wenn auch MNDO-Rechnungen die Geometrien vieler Systeme mit relativ guter Genauigkeit voraussagen, bleibt doch stets ein Unsicherheitsfaktor bestehen. Sind besonders Energien gesucht, so müssen, falls das System in seiner Grösse überhaupt noch auf diese Weise behandelt werden kann, unbedingt gute ab-initio Rechnungen durchgeführt werden.

Die ausgeführten Rechnungen lieferten in erster Linie gute Geometrien (CI-Niveau) für die Berechnung der G-Matrix instabiler Moleküle, die in

Edelgasmatrizen hergestellt wurden. Daneben wurden auf der tieferen SCF-Ebene Geometrien und Kraftkonstanten einiger weitere Moleküle dieses Systems berechnet, dies vor allem zur Bestimmung von stationären Punkten auf der Energiefläche. Das Zusammenspiel zwischen berechneten Gleichgewichtsgeometrien sowie deren Kraftkonstanten und gemessenen IR-Absorptionsspektren erwies sich zur Analyse unbekannter Moleküle als sehr fruchtbar. Die berechnete Energiedifferenz zwischen trans-HONS und dem Uebergangszustand der Isomerisierung $\text{HONS} \rightarrow \text{HSNO}$ sowie zwischen cis- und trans- HSNO und dem Sattelpunkt dieser cis-trans-Isomerisierung stehen mit den gefundenen experimentellen Ergebnissen in gutem Einklang. Dies kann auch als Bestätigung dafür gelten, dass die verwendeten Basis-sätze von guter Qualität sind.

VI. NITRAMID

1. NITROXYL (HNO) ALS INTERMEDIÄRES

Die Existenz eines dreiatomigen, H, N und O enthaltenden Zwischenproduktes bei chemischen Reaktionen wurde schon lange vermutet /48-50/. 1958 wies Dalby /51/ das Molekül HNO erstmals spektroskopisch in der Gasphase nach. Aus dem selben Jahr stammen auch die ersten Tieftemperaturstudien. Spektren im sichtbaren Bereich nahmen Robinson und McCarty /52/ auf und die ersten IR-Studien führten Brown und Pimentel /53/ durch. Brown und Pimentel stellten das HNO durch Bestrahlung von Nitromethan und Methylnitrit in Argonmatrizen her. Diese Photolysen lieferten als Produkte Formaldehyd und HNO. Von ihnen stammen auch die ersten Zuordnungen der Grundschrwingungen von HNO. Der NH-Streckschrwingung ordneten sie eine Frequenz bei etwa 3300 cm^{-1} zu (ν_1), bei 1570 cm^{-1} lag die NO-Streckschrwingung (ν_2) und bei 1170 cm^{-1} die HNO-Biegschrwingung (ν_3). In der Folge wurden die Frequenzen für die ν_1 - und die ν_3 -Schrwingung mehrmals neu zugeordnet. Die heute als zuverlässig gelten-den Werte wurden 1973 von Jacox und Milligan /54/ in Matrixexperimenten und von Clogh et al. /55/ in der Gasphase ermittelt. Die NH-Streckschrwingung liegt gemäss diesen Messungen bei 2717 cm^{-1} und somit ungewöhnlich tief verglichen mit den üblichen NH-Frequenzen, die etwa bei 3350 cm^{-1} liegen. Die NH-Bindungslänge ist mit 1.063 Å gegenüber den gewohnten NH-Abständen ($\approx 1.01\text{ Å}$) recht gross.

Die elektronischen Spektren zeigten zwei Uebergänge. Eine sehr schwache Absorption wurde zwischen 650 und 770 nm gefunden /56,57/ und ein weiterer Uebergang liegt zwischen 198 und 208 nm /58/.

In neuerer Zeit wurden die Photolyseexperimente an Methylnitrit von Müller et al. /59/ und Jacox und Rook /60/ neu aufgegriffen. Beide Gruppen konnten die Bildung von HNO und Formaldehyd nach schmalbandiger Einstrahlung in den $S_1(n\pi^*)$ -Uebergang bestätigen. Zusätzlich wurde eine H-Brückenbildung zwischen dem Wasserstoffatom des Nitroxyls und dem Formaldehydsauerstoff beobachtet. Die Zuordnungen von Brown und

Pimentel wurden als teilweise unrichtig erkannt.

Die Komplexierung führt überraschenderweise zu einer beträchtlichen Blauverschiebung der NH-Streckschwingung von 2717 cm^{-1} auf 2810 cm^{-1} sowie zu Änderungen in den relativen Intensitäten der Schwingungen ν_2 und ν_3 . Verschiedene Komplexgeometrien wurden mit SCF-Rechnungen /59/ mit einem Standard 6-31G** Basissatz berechnet. Die Rechnungen zeigten, dass Geometrien, die H-Brücken aufweisen, energetisch begünstigt sind. Die grösste Stabilisierungsenergie betrug 18 kJ/Mol . Mit der dazugehörenden Geometrie vermochten auch die Blauverschiebung der NH-Streckschwingung und die Intensitätsänderungen vorausgesagt werden. Eine weitere Reaktion, die nach schmalbandigem Einstrahlen entweder in die langwellige Absorption von HNO oder in den $n\pi^*$ -Uebergang von Formaldehyd erfolgte, lieferte als Endprodukt ein neues Molekül, Nitrosomethanol, das in einer cis- und trans-Konformation vorliegen kann.

Weitere Experimente zeigten, dass auch andere Nitrite und Nitrosamine nach einem ähnlichen Mechanismus reagieren und zu Komplexen mit HNO führen. Dies wurde unter anderem für Dimethylnitrosamin /61/, Nitrosopyrrolidin und Ethylnitrit /62/ gezeigt. Mit teilweise deuteriertem Ethylnitrit ($\text{CD}_3\text{CH}_2\text{ONO}$) konnte überdies gezeigt werden, dass ausschliesslich HNO und kein DNO gebildet wird, dass das Nitroxyl-H-Atom also ausschliesslich vom α -C abstrahiert wird /62/.

Die Lebenszeit von HNO bei Raumtemperatur wurde ursprünglich auf etwa 0.1 s abgeschätzt /51/. Spätere Messungen ergaben längere Lebenszeiten von $\approx 1\text{ s}$ /58/ bis zu 40 s /63/. Monomeres HNO ist so instabil, dass es sogar in der Matrix nach Erwärmen auf 35 K innerhalb kurzer Zeit zerfällt /54/. Durch die Komplexierung erfolgt jedoch eine Stabilisierung, so dass diese Komplexe auch bei 35 K über Stunden haltbar werden /59/.

Es scheint nun, dass nicht nur bei Reaktionen in der Matrix HNO als Zwischenprodukt gebildet wird, sondern dass auch grössere organische Moleküle in Lösungen nach einem ähnlichen Mechanismus reagieren können (Abb. 12). Wie in der Matrix, existiert auch in Lösungen eine gewisse Käfigstruktur. Diese ist offenbar genügend "langlebig", so dass ein HNO-Komplex als Zwischenprodukt ermöglicht wird. Die Barton-Reaktion /64/ läuft zum Beispiel bei der Photolyse von 6- β -Nitrosooxy-5 α -

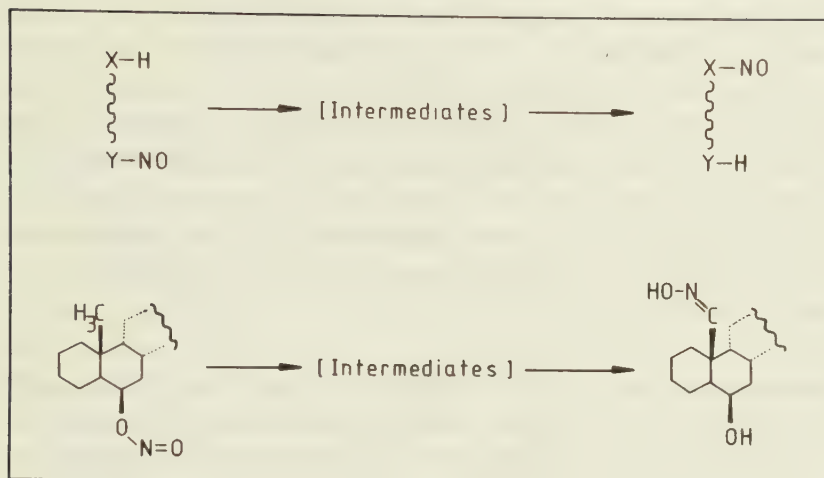
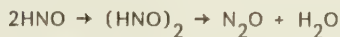


Abb. 12: a) Allgemeines Reaktionsschema

b) Mechanismus der Barton-Reaktion

Cholesten-3-yl-Acetat ab, wo eine Nitroso-Gruppe intramolekular mit einem Wasserstoffatom der C(19)-CH₃-Gruppe ausgetauscht wird, was schliesslich zu einem Nitrosoalkohol führt. HNO konnte hier über das UV-Spektrum des Dianions der hyponitrosen Säure (HO-N=N-OH) - einem postulierten Dimeren von HNO in Lösungen /65/ - auch indirekt nachgewiesen werden.

In dieser Arbeit war der Zerfall von HNO von besonderem Interesse. Es ist bekannt, dass es sich hierbei um eine homogene Reaktion zweiter Ordnung handelt, die als Endprodukte die stabilen Moleküle N₂O und H₂O liefert /66-68/:



Ueber den Mechanismus und somit die Struktur eines möglichen Dimeren ist jedoch nichts bekannt.

Da sich HNO in der Matrix durch Komplexierung stabilisieren lässt, sollte dieses Medium eigentlich zur näheren Untersuchung dieses

Reaktionsmechanismus' geeignet sein. Als Edukt wurde ein strukturelles Dimeres von HNO gewählt, nämlich das Molekül Nitramid, von welchem bekannt ist, dass es thermisch instabil ist und wie auch HNO in N_2O und H_2O zerfällt /4,69,70/. Es bestand nun die Möglichkeit, dass Nitramid photolysiert werden kann, und dass dessen Reaktionsweg über ähnliche Zwischenprodukte führt wie der bimolekulare Zerfall des HNO. In der Matrix könnten solche Zwischenprodukte möglicherweise genügend stabilisiert werden, so dass sie einer IR-spektroskopischen Untersuchung zugänglich werden.

Die vorliegende Arbeit verfolgte zwei Ziele. Erstens waren gut aufgelöste Matrixspektren dieses instabilen Moleküls aufzunehmen und gestützt auf ab-initio-Rechnungen und Normalkoordinatenanalysen zu interpretieren und zweitens der photochemische Zerfall - besonders im Hinblick auf die Detektion von Zwischenprodukten - zu untersuchen.

2. BISHERIGE ARBEITEN ZU NITRAMID

Nitramid wurde erstmals 1895 von Thiele und Lachmann /71/ hergestellt. In ihren Experimenten stellten sie einen stöchiometrischen Zerfall von Nitramid in N_2O und H_2O fest. Die Substanz besitzt einen recht tiefen Dampfdruck und ist besonders gegenüber Berührung mit Metallen und gegen Erwärmen sehr empfindlich /69,70/. Diese Eigenschaften, die natürlich Experimente erschweren, dürften der Grund sein, dass diese Substanz, die doch als Prototyp einer Nitro-Amino-Verbindung gelten darf, nur recht selten untersucht wurde.

Ausser dem Mikrowellenspektrum von Tyler /72/, aufgrund dessen die Rotationskonstanten sowie das Dipolmoment bestimmt und die Inversion der Aminogruppe untersucht wurden, stammen die meisten Daten aus Experimenten am Festkörper oder an Lösungen. So wurde die Kristallstruktur von Nitramid bestimmt /73/ sowie IR- /74/, Raman- /75/ und UV-Spektren /76,77/ gemessen.

Schon Thiele und Lachmann nahmen eine Nitro-Amino-Struktur an (NH_2NO_2). Endgültig bestätigt werden konnte diese Geometrie schliesslich mit Hilfe des Mikrowellenspektrums. Dieses zeigte weiter auch, dass das Molekül nicht planar ist, sondern dass die Wasserstoffatome ausserhalb der Ebene der restlichen Atome liegen.

Ebenso auf die Nitro-Amino-Struktur wiesen die IR-Spektren von Davies und Jonathan /74/ hin. Die aufgenommenen Festkörper- und Lösungsspektren sind jedoch in ihrer Auflösung mit Matrixspektren niemals vergleichbar. Eine erste Zuordnung der IR-Absorptionen wurde vorgeschlagen, und Puranik und Sirdeshmukh /78/ berechneten zu diesen experimentellen Daten ein erstes einfaches Kraftfeld.

Elektronische Absorptionsspektren von Nitramid /76/ weisen erst im Ultraviolett eine Bande mit einem Maximum um 200 nm auf. Zur Erklärung des Spektrums wurde das Molekül in zwei Komponenten geteilt. Auf der einen Seite stand die Aminogruppe als Elektronendonator und auf der andern die Nitrogruppe als Akzeptor. Eine numerische Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen diesen Gruppen erfolgte jedoch nur unter Berücksichtigung der π -Orbitale. Etwas weitergehende Untersuchungen stammen von

Stals et al. /77/, die für ihre Berechnungen (VE.SCF.CI /79/) auch die meisten Bindungselektronen mit einbezogen, was schliesslich auch eine Erklärung der schwachen Schultern im längerwelligen Bereich dieser Absorption ermöglichte.

Neben einigen semiempirischen Rechnungen /80,81/ konnten in der Literatur lediglich zwei ab-initio-Berechnungen gefunden werden /81,82/. Einige dieser theoretischen Arbeiten beschäftigten sich mit der Frage, wie der Unterschied der Geometrien von Dimethylnitramid (planar) und Nitramid (nicht-planar) zu erklären ist. Eine vollständige Geometrieoptimierung wurde lediglich in einer INDO-Rechnung durchgeführt. Immerhin erfolgte in der einen ab-initio-Arbeit eine Variation des N-N-Abstandes und des Winkels der NH_2 -resp. $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe aus der Ebene heraus.

Die Rechnungen zeigten, dass Dimethylnitramid für verschiedene N-N-Abstände planar ist, und dass auch Nitramid für kurze Abstände eine Tendenz zu einer planaren Struktur besitzt. Der π -Bindungsbeitrag scheint bei beiden Molekülen recht gering zu sein, bei Dimethylnitramid ist er jedoch etwas grösser als bei Nitramid und könnte den kürzeren N-N-Abstand in Dimethylnitramid erklären. Es ist aber zu bemerken, dass für diese Rechnungen ein relativ kleiner Basissatz verwendet wurde und weiter eben keine vollständige Geometrieoptimierung erfolgte, so dass gegenüber diesen Resultaten Vorsicht geboten ist.

In einer neueren Arbeit wurde NH_2NO_2 sogar als "langlebiger Komplex" bezeichnet /83/. Diese Arbeit befasste sich mit der Reaktion von NH_2 -Radikalen mit NO_2 , welche als Produkte wiederum N_2O und H_2O liefert. Um die kinetischen Daten interpretieren zu können, musste ein langlebiges Zwischenprodukt postuliert werden, das hier als $(\text{NH}_2\text{NO}_2)^*$ bezeichnet wurde und eigentlich dem Nitramid entsprechen sollte.

3. IR-SPEKTREN, NORMALKOORDINATENANALYSE UND AB-INITIO RECHNUNGEN

Die IR-Spektren von NH_2NO_2 , $^{15}\text{NH}_2\text{NO}_2$, ND_2NO_2 und $^{15}\text{ND}_2\text{NO}_2$ wurden in Argon- und Stickstoffmatrizen vermessen. Trotz der Verwendung eines vollständig metallfreien Aufdampfsystems für Nitramid wurde stets eine teilweise Zersetzung in N_2O und H_2O festgestellt. Diese Verunreinigungen in den Spektren konnten nicht eliminiert werden. Beispiele für solche Spektren zeigen die Abbildungen 13-15. Unsere Spektren unterschieden sich von den früher publizierten recht stark. Eine neue Zuordnung musste deshalb gesucht werden.

Die beiden energetisch höchstliegenden Banden bei 3359.3 cm^{-1} und 3478.0 cm^{-1} konnten mit Sicherheit der symmetrischen bzw. der antisymmetrischen NH_2 -Streckschwingung zugeordnet werden. Eine mittelstarke Absorption bei 1613 cm^{-1} und eine sehr starke Bande bei 1546 cm^{-1} wurden von Davies und Jonathan der NH_2 -Biegeschwingung resp. der antisymmetrischen NO_2 -Streckschwingung zugeordnet. Unsere Spektren weisen eine sehr starke Bande bei etwa 1613 cm^{-1} auf, die aufgrund ihres Verhaltens bei Deuterierung und ^{15}N -Markierung der antisymmetrischen NO_2 -Streckschwingung zugeordnet wurde. Die schwache Bande bei 1558.1 cm^{-1} , die einen ^{15}N -Shift von 4.1 cm^{-1} und eine Verschiebung von 384.1 cm^{-1} auf 1174 cm^{-1} bei Deuterierung erfährt, wurde schliesslich einer NH_2 -Scherschwingung (scissoring) zugeordnet. Diese Schwingung bei 1558 cm^{-1} ist etwas tiefer als zum Beispiel in Formamid (1583 cm^{-1}) /84/. Sie ist jedoch recht stark von der Umgebung abhängig und kommt in einer Stickstoffmatrix auf 1581 cm^{-1} zu liegen. Als gesichert kann die symmetrische NO_2 -Streckschwingung gelten, die hier bei 1349.6 cm^{-1} gefunden wurde.

Die Zuordnung der restlichen Schwingungen war nicht mehr ganz so einfach. Um Anhaltspunkte zu erhalten, wurden ab-initio Rechnungen ausgeführt. Die Geometrie wurde sowohl auf dem SCF- wie auch auf dem CI-Niveau optimiert. Die Berechnung des Kraftfeldes beschränkte sich jedoch des Rechenaufwandes wegen auf das SCF-Niveau. Es wurde wiederum der

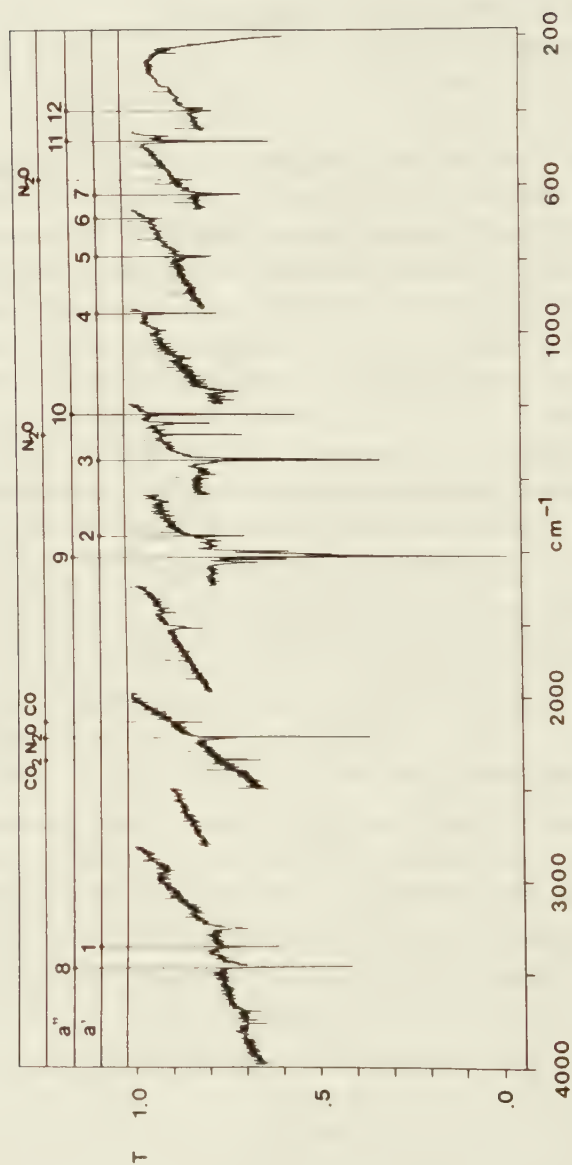


Abb. 13: Matrix-IR-Spektrum von Nitramid in Argon

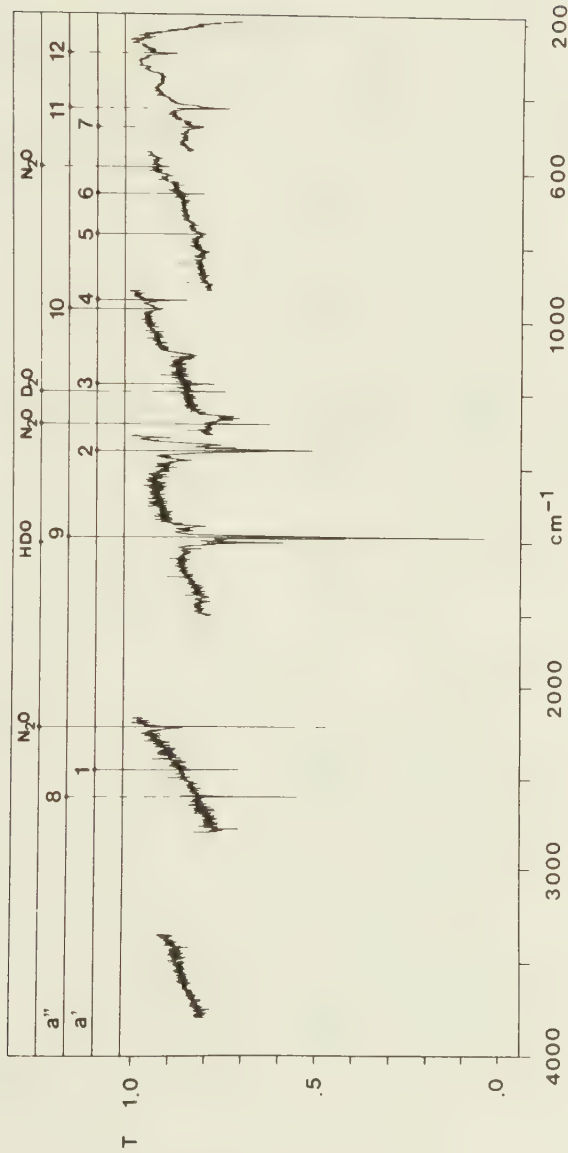


Abb. 14: Matrix-IR-Spektrum von D₂-Nitramid in Argon

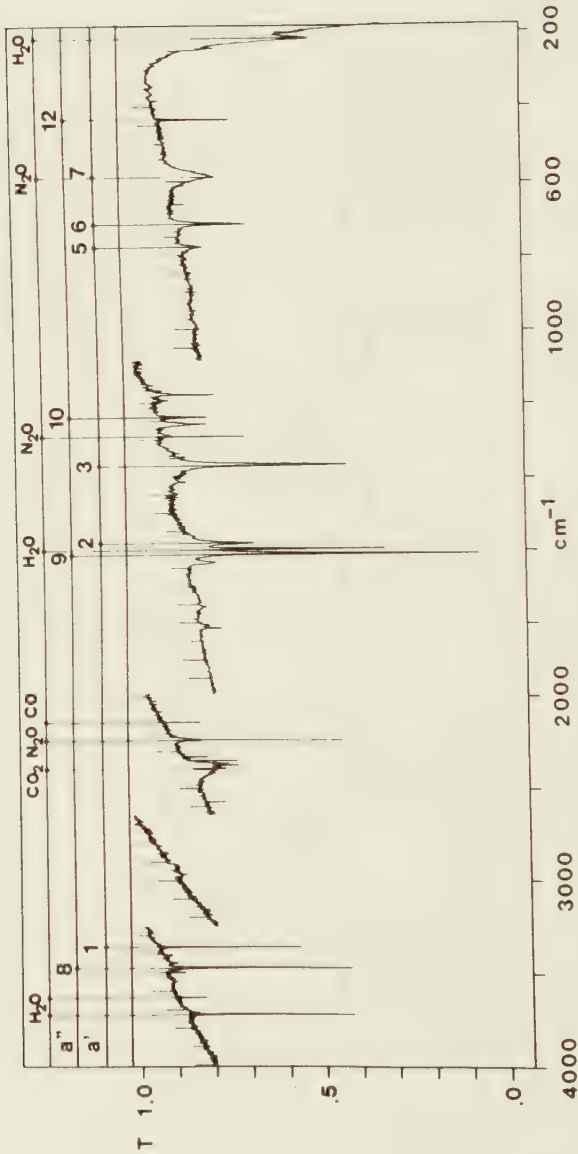


Abb. 15: Matrix-IR-Spektrum von Nitramid in Stickstoff

Tabelle 16:

Experimentelle und berechnete Geometrien von Nitramid

	MW	SCF	CI	MNDO
r_{NN}	1.427±0.002	1.38091	1.42693	1.40655
r_{NO}	1.206 ^{a)}	1.18634	1.20938	1.20894
r_{NH}	1.005±0.010	1.00000	1.01449	1.01778
$\angle_{\text{HNN}}$	115.18±2.00	114.95352	111.0506	107.47655
$\angle_{\text{ONO}}$	130.13±0.25	128.07798	129.0756	124.37047
$\angle_{\text{HNN}}$	109.37	107.56692	104.5364	112.22728
$\angle_{\text{NO}_2}^{\text{-o.o.p.}}$	0	2.2225	2.9625	2.71375

a) wurde auf diesen Wert festgesetzt

Einheiten in Å und Grad

Standard-DZ-Basissatz (Kapitel III.4.5) mit Polarisationsfunktionen verwendet. Die experimentell bestimmte Geometrie sowie die berechneten Geometrien sind in Tabelle 16 aufgeführt. Die endgültige Zuordnung wurde mit einer Normalkoordinatenanalyse abgesichert. Da zuwenig experimentelle Daten vorlagen, musste die Zahl der anzupassenden Kraftkonstanten möglichst reduziert werden. Die TVFF-Methode, die ja auch Aussagen darüber macht, welche Wechselwirkungsmatrixelemente der F-Matrix vernachlässigt werden können, ermöglichte hier eine Reduktion von 34 auf 17 Wechselwirkungsmatrixelemente. Drei weitere, sehr kleine Konstanten (NO-str/NO₂-o.o.p.bend, NH-str/NO₂-o.o.p.bend und NO₂-bend/NO-str) wurden weggelassen, da ihre Fehler grösser als ihre Werte waren, und zwei Konstanten wurden schliesslich von Methylamin übernommen, nämlich HNN-bend/NH₂-bend = -0.06 m dyn rad⁻¹ und HNN-bend/HNN-bend mit -0.01 m dyn rad⁻¹ /85/. Es wurden somit 21 Kraftkonstanten an 24 Frequenzen und 24 Verschiebungen

Tabelle 17:

Definition der lokalen Symmetriekoordinaten

Symmetrie	Nummer	Bezeichnung	Definition
a'	1	NH ₂ -s-str	$(\Delta r_1 + \Delta r_2)/2^{\frac{1}{2}}$
	2	NH ₂ -sciss	$(2\Delta\alpha - \Delta\beta_1 - \Delta\beta_2)/6^{\frac{1}{2}}$
	3	NO ₂ -s-str	$(\Delta R_1 + \Delta R_2)/2^{\frac{1}{2}}$
	4	NN-str	ΔS
	5	NO ₂ -o.o.p. bend	$\Delta\gamma$
	6	NO ₂ -bend	$\Delta\theta$
	7	NH ₂ -wag	$(\Delta\alpha + \Delta\beta_1 + \Delta\beta_2)/3^{\frac{1}{2}}$
a''	8	NH ₂ -a-str	$(\Delta r_1 - \Delta r_2)/2^{\frac{1}{2}}$
	9	NO ₂ -a-str	$(\Delta R_1 - \Delta R_2)/2^{\frac{1}{2}}$
	10	NH ₂ -twist	$(\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2)/2^{\frac{1}{2}}$
	11	NO ₂ -i.p. rock	$(\Delta x_1 - \Delta x_2)/2^{\frac{1}{2}}$
	12	tors	$\Delta\tau$

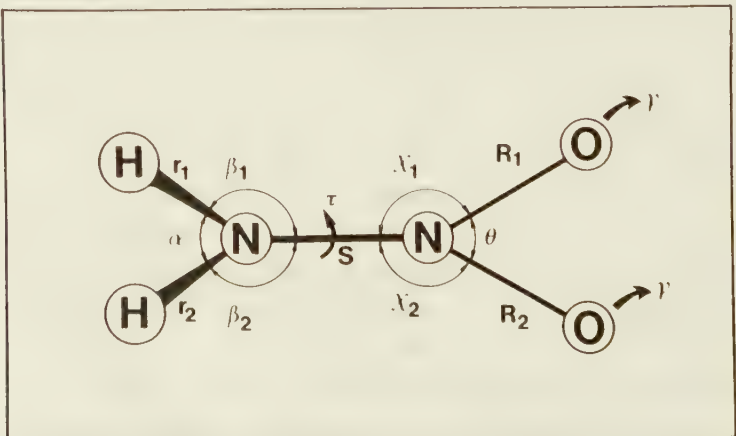


Abb. 16: Definition der internen Koordinaten

angepasst. Die besten Anpassungen ergaben RMS-Werte von 5.4 cm^{-1} für die Frequenzen und 1.9 cm^{-1} für die Verschiebungen. Die gewählten internen Koordinaten sind in Abbildung 16 dargestellt und die Definition der Symmetriekoordinaten ist aus Tabelle 17 ersichtlich. Zur Berechnung der G-Matrix diente die von Tyler experimentell bestimmte Geometrie. Die gemessenen und berechneten Frequenzen, die angepassten Kraftkonstanten sowie die mit ab-initio Rechnungen bestimmten Frequenzen sind in den Tabellen 18-20 zusammengefasst.

Eine weitere Kontrolle betreffend der Zuordnung der IR-Absorptionen lässt sich mit Hilfe der Teller-Redlich-Produktregel erhalten /86/. Gemäss dieser Regel ist innerhalb eines Symmetrieblockes das Verhältnis des Produktes der Frequenzen eines Isotopomeren zu einem anderen nur durch Geometrie- und Massenfaktoren bestimmt. Für die H- und D-Isotopomere wurden die folgenden Verhältnisse berechnet: a'-Block: 0.38011 (exp.) und 0.37451 (theor.), a''-Block: 0.36668 (exp.) und 0.37527 (theor.). Die Werte stimmen also bis auf wenige Prozente überein.

Die SCF-Frequenzen liegen wie gewöhnlich zu hoch. Es ist aber doch erstaunlich, dass die energetische Reihenfolge zwischen a'- und a''-Schwingungen genau mit der von uns getroffenen Zuordnung übereinstimmt.

Die berechneten Geometrien stimmen mit den experimentell bestimmten recht gut überein. Interessanterweise ist sowohl in der SCF- als auch in der CI-Rechnung die N-NO_2 -Gruppe nicht ganz planar. Ob diese Abweichung von der Planarität signifikant ist, dürfte schwierig abzuschätzen sein. Immerhin sind die Fehler CI-berechneter Geometrien mit solchen Basissätzen meist recht klein.

Erstaunlich ist die grosse Abweichung in den Schwingungsfrequenzen zwischen der früheren /78/ und der vorliegenden Arbeit. Seien die früheren Frequenzen mit $\tilde{\nu}_{ia}$ und die vorliegenden mit $\tilde{\nu}_{ib}$ bezeichnet, so gibt

$$\langle \Delta \tilde{\nu} \rangle = (1/12) \sum_i |\tilde{\nu}_{ia} - \tilde{\nu}_{ib}|$$

(mit $i=1$ bis 12) die mittlere Abweichung pro Schwingung an. Dieser Wert

Tabelle 18:

Frequenzen (cm^{-1}) und Zuordnung von NH_2NO_2 und $^{15}\text{NH}_2\text{NO}_2$

Schwingung	NH_2NO_2		$^{15}\text{NH}_2\text{NO}_2$		NH_2NO_2				
	Ar-Matrix		Ar-Matrix		N ₂ -Matrix				
Sym.	Nr.	$\tilde{\nu}(\text{obs})$	Int. ¹⁾	$\tilde{\nu}(\text{calc})$	NKA	SCF			
				$\tilde{\nu}(\text{calc})$	$\Delta\tilde{\nu}(\text{obs})$	$\Delta\tilde{\nu}(\text{calc})$	$\tilde{\nu}(\text{obs})$	Verteilung der potentiellen Energie (PED) ²⁾	
a'	1	3359.3	6	3359.5	3734	3.5	5.1	3361	NH ₂ -s-str(97)
	2	1558.1	12	1561.5	1815	5.5	4.1	1581	NH ₂ -sciss(86)
	3	1349.6	45	1356.2	1747	2.1	1.6	1367.5	NO ₂ -s-str(51)-NN-str(25)-NO ₂ - bend(17)
	4	950.9	10	962.1	1196	9.3	6.7	3)	NN-str(36)+NO ₂ -s-str(28)+NO ₂ -o.o.p.bend(15)
	5	797.9	6	800.1	975	5.4	6.3	776	NO ₂ -o.o.p.bend(50)-NN-str(37)
	6	692.5	3	687.5	813	4.1	2.1	713.5	NO ₂ -bend(50)-NH ₂ -wag(25)
	7	628.5	7	623.6	600	11.1	6.2	587	NH ₂ -wag(40)+NH ₂ -s-str(27)-NN-str(10)
a''	8	3478.0	23	3485.6	3868	10.8	11.9	3474	NH ₂ -a-str(100)
	9	1612.8	100	1616.2	2070	3.1	0.7	1610.5	NO ₂ -a-str(78)
	10	1226.7	28	1227.6	1374	3.2	5.3	1238.5	NH ₂ -twist(74)+NO ₂ -a-str(24)
	11	484.5	23	483.3	581	4.2	3.8	3)	NO ₂ -i.p.rock(79)
	12	401.5	4	397.7	417	0.1	0.01	433.8	tors(88)

¹⁾ Normiert auf die stärkste Absorption

²⁾ kleine Beiträge wurden weggelassen. Die Zahl in der Klammer gibt den prozentualen Anteil der betreffenden Schwingung an.

³⁾ waren zu schwach um detektiert zu werden

Tabelle 19:

Frequenzen (cm^{-1}) und Zuordnung von ND_2NO_2 und $^{15}\text{ND}_2\text{NO}_2$

Schwingung	ND ₂ NO ₂		¹⁵ ND ₂ NO ₂		ND ₂ NO ₂			
	Ar-Matrix	Ar-Matrix	Ar-Matrix	N ₂ -Matrix	N ₂ -Matrix	N ₂ -Matrix		
Sym.	Nr.	$\tilde{\nu}(\text{obs})$	Int. ¹⁾	$\tilde{\nu}(\text{calc})$	$\Delta\tilde{\nu}(\text{obs})$	$\Delta\tilde{\nu}(\text{calc})$	$\tilde{\nu}(\text{obs})$	Verteilung der potentiellen Energie (PED) ²⁾
NKA								
a ⁺	1	2455.0	6	2454.7	7.7	7.0	2458	ND ₂ -s-str(95)
	2	1352.0	17	1346.1	2.6	1.3	1365.5	NO ₂ -s-str(52)-NN-str(23)-NO ₂ -bend(17)
	3	1174.0	3	1169.4	8.9	9.4	³⁾	ND ₂ -sciss(82)
	4	948.0	4	937.7	5.0	4.6	³⁾	NN-str(31)+NO ₂ -s-str(26)+NO ₂ -o.o.p.bend(23)
	5	774.5	1	772.0	6.8	4.4	772.5	NO ₂ -o.o.p.bend(40)-NN-str(34)+ND ₂ -s-str(19)
	6	661.5	2	663.7	2.8	4.8	671.0	NO ₂ -bend(72)-NO ₂ -o.o.p.bend(14)
	7	485.0	2	491.6	1.6	3.7	498	ND ₂ -wag(51)+NO ₂ -s-str(28)-NN-str(11)
a ^{''}	8	2604.0	12	2593.3	14.3	16.8	2603	ND ₂ -a-str(98)
	9	1587.5 ⁴⁾	100	1584.2	-2.5 ⁴⁾	0.1	1583	NO ₂ -a-str(88)
	10	972.0	2	971.1	7.7	6.7	972.0	ND ₂ -twist(82)
	11	434.0	6	435.9	4.5	1.8	³⁾	NO ₂ -i.p.rock(75)-ND ₂ -twist(21)
	12	287.0	3	292.0	0.0	0.1	318.5	tors(97)

¹⁾ Normiert auf die stärkste Absorption²⁾ kleine Beiträge wurden weggelassen. Die Zahl in der Klammer gibt den prozentualen Anteil der betreffenden Schwingung an.³⁾ waren zu schwach um detektiert zu werden⁴⁾ Fermiresonanz mit $\nu_3 + \nu_{11}$

Tabelle 20: Kraftkonstanten von Nitramid

Koordinate	Wert ^{a)}	
<u>Diagonalelemente:</u>		
NH-str	6.2232(.1520)	
NH ₂ -bend	0.5081(.1317)	
NO-str	9.5702(.6811)	
NN-str	6.2718(.9621)	
NO ₂ -o.o.p.bend	0.5994(.0436)	
NO ₂ -bend	2.1518(.1151)	
HNN-bend	0.7984(.0416)	
NO ₂ i.p.rock	2.1279(.2072)	
tors	0.1628(.0073)	
<u>Wechselwirkungselemente^{b)}:</u>		
NH-str	NH-str	-0.2632(.1560)
	NH ₂ -bend	-0.6645(.2249)
	HNN-bend	-0.1323(.0750)
NO-str	NO-str	0.8207(.6551)
	NO ₂ -i.p.rock	1.0631(.5375)
NN-str	NH-str	2.0984(.6585)
	NO-str	0.6074(.2010)
	NH ₂ -bend	-0.3014(.2056)
	NO ₂ -bend	-0.8380(.1420)
	HNN-bend	0.4231(.0843)
NO ₂ -bend	NO ₂ -o.o.p.bend	0.2337(.0509)
HNN-bend	NO ₂ -i.p.rock	0.2177(.0533)

a) Einheiten in $\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$, mdynrad^{-1} , $\text{mdyn}\text{\AA rad}^{-2}$. Die Zahl in der Klammer gibt die Standardabweichung an.

b) Die Anzahl der zu betrachtenden Wechselwirkungselemente wurde gemäss der TVFF-Regeln reduziert.

beträgt hier etwa 60 cm^{-1} . Diese doch sehr grosse Abweichung könnte einem ungewöhnlich grossen Einfluss der Umgebung auf das Kraftfeld von Nitramid zugeschrieben werden, wurden doch die früheren Messungen am Festkörper oder in Lösungen ausgeführt, also in Medien, die sehr starke Wechselwirkungen bewirken können. Die grössten Abweichungen ($> 100 \text{ cm}^{-1}$) erfuhren die Schwingungen ν_4 , ν_7 und ν_{11} . Der gleiche Effekt ist schon beim Uebergang von Argon- zu Stickstoffmatrizen bemerkbar (Tabellen 18,19), wo bereits beträchtliche Aenderungen in den Schwingungsfrequenzen wie auch in den Intensitäten auftreten. So sind die Schwingungen ν_4 und ν_{11} in Stickstoffmatrizen überhaupt nicht mehr sichtbar.

Die Bindung zwischen der Akzeptor- (NO_2) und der Donator-Gruppe (NH_2) wird durch die Kraftkonstanten der NN-Streckschwingung und der Torsion charakterisiert. Auch wenn der NN-Abstand mit $1.427 \text{ \AA}$ nicht viel kürzer als in Hydrazin ist ($1.47 \text{ \AA}$) /87/, ist die berechnete Kraftkonstante dieser Streckschwingung mit $6.3 \text{ m dyn \AA}^{-1}$ doch beträchtlich grösser gegenüber den $3.6 \text{ m dyn \AA}^{-1}$ in Hydrazin und ist etwa vergleichbar mit der entsprechenden Konstanten in Dimethylnitrosamin ($6.1 \text{ m dyn \AA}^{-1}$) /88/. In den früheren Arbeiten /74,78/ wurden der NN-Streckschwingung eine Absorption bei 1050 cm^{-1} zugeordnet. In dieser Region konnte in unseren Spektren jedoch keine Absorption gefunden werden. Mit einer höherliegenden Frequenz müsste zudem auch eine noch grössere Kraftkonstante zu erwarten sein. Die Kraftkonstante der Torsion deutet ebenfalls darauf hin, dass diese Bindung etwas stärker als eine Einfachbindung sein dürfte. Hier nimmt diese Kraftkonstante einen Wert von $0.16 \text{ m dyn \AA rad}^{-2}$ an und ist somit wesentlich grösser als zum Beispiel in Methylamin ($0.05 \text{ m dyn \AA rad}^{-2}$) /85/ oder in Nitromethan /89/. Letzteres entspricht in guter Näherung einem Molekül mit einer freien internen Rotation.

4. DER PHOTOCHEMISCHE ZERFALL VON NITRAMID

Wird in den langwelligen Bereich der UV-Absorptionsbande von Nitramid, das in einer Argon- oder Stickstoffmatrix isoliert ist, mit Licht der Wellenlänge 250 nm eingestrahlt, so kann nach wenigen Stunden ein beinahe vollständiger Rückgang der Schwingungsfrequenzen von Nitramid festgestellt werden. Parallel zu dieser Zersetzung von Nitramid wird das Einwachsen neuer IR-Absorptionen beobachtet, die schliesslich den Produkten zweier Reaktionskanäle zugeordnet werden konnten. Die Frequenzen dieser Produkte sind in den Tabellen 21 und 22 aufgeführt. Der eine Reaktionskanal liefert demnach N_2O und H_2O , also die gleichen Produkte, die auch beim thermischen Zerfall gebildet werden, während der andere Kanal zu dem NO-Dimeren und aus stöchiometrischen Gründen zu H_2 führt. Es ist also auf diese Art möglich, ganz gezielt Dimere von NO zu erzeugen und zu untersuchen, ohne dass noch höhere Multimere auftreten können. Werden die hier gemessenen Frequenzen dieser Produkte mit publizierten Daten von H_2O /90/, N_2O /91/ und $(NO)_2$ /92/ verglichen, so können leichte Frequenzverschiebungen gegenüber diesen publizierten Werten festgestellt werden. Solche Effekte werden in Matrizen häufig beobachtet /2a,93/. Der Grund dafür ist in einer Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu suchen. Diese Moleküle wurden ja durch den unimolekularen Zerfall von Nitramid gebildet und befinden sich somit zwangsläufig im gleichen Matrixkäfig, was zu einer Komplexierung führt. Der photochemische Zerfall von Nitramid führt somit zu den Komplexen $cis-ONNO \cdots H_2$ und $N_2O \cdots H_2O$. Aus der Betrachtung der relativen optischen Dichten der IR-Absorptionen dieser Produkte kann auf ein simultanes Einwachsen geschlossen werden. Dies bedeutet aber, dass beide Komplexe aus dem gleichen Vorläufer entstehen müssen.

Nach Bestrahlen der Isotopomeren $^{15}NH_2NO_2$ und $^{15}NH_2NO_2$ wurden die Komplexe $O^{15}NNO \cdots H_2(D_2)$, $^{15}NNO \cdots H_2O(D_2O)$ und $N^{15}NO \cdots H_2O(D_2O)$ gefunden, wobei die beiden Modifikationen des Distickstoffoxides in etwa gleich grossen Mengen auftraten. Diese Tatsache lässt darauf schliessen, dass die Produkte aus einem in gewissem Sinne als symmetrisch zu bezeichnenden Zwischenprodukt entstehen. Das ebenfalls gefundene Produkt

$\text{O}^{15}\text{NNO}\cdots\text{H}_2$ wäre wohl eine mögliche Vorstufe zur Bildung der beiden Distickstoffoxide. Da jedoch alle Banden simultan einwachsen, kann ein solcher Reaktionsweg ausgeschlossen werden.

Zur Absicherung, dass nicht das NO-Dimere der Vorläufer der Distickstoffoxide ist, wurde eine ziemlich konzentrierte Probe von NO in Stickstoff hergestellt und aufgedampft. Auf diese Weise bildeten sich Dimere und Multimeren von NO. Diese Probe wurde anschliessend unter genau den gleichen Bedingungen wie bei Nitramid bestrahlt. Nach etwa 24 Stunden konnten zwar Änderungen in den Absorptionen der Multimeren festgestellt werden, entgegen einer früheren Arbeit /92/ wurde jedoch keine Zersetzung der Dimeren gefunden. Dies konnte auch erwartet werden, weil die elektronische Absorption des NO-Dimeren erst unterhalb von 240 nm einsetzt /94/.

Hinweise auf die Art der möglichen Zwischenprodukte können durch Betrachtung des photochemischen Zerfalles des isoelektronischen Nitromethan erhalten werden. Dieser gut untersuchte Mechanismus /59,95/ ist in Abbildung 17 dargestellt. Wird für Nitramid ein analoger Mechanismus angenommen (Abb. 17), würden als Zwischenprodukte Aminonitrit (NH_2ONO), ein Nitroxyl-Dimeres ($\text{HNO}\cdot\text{HNO}$), Nitrosohydroxylamin ($\text{NH}(\text{OH})(\text{NO})$) und schliesslich als Endprodukt ein 1:1 Komplex zwischen Distickstoffoxid und Wasser erwartet. Für das HNO-Dimere wurde hier eine Ringkonformation angenommen. Von einer solchen Struktur sollte erwartet werden, dass sie zu gleichen Teilen in die Hydroxylamin-Isotope $^{15}\text{NH}(\text{OH})(\text{NO})$ und $\text{NH}(\text{OH})(^{15}\text{NO})$ zerfallen kann, welche schliesslich zu $^{15}\text{NNO}\cdots\text{H}_2\text{O}$ und $\text{N}^{15}\text{NO}\cdots\text{H}_2\text{O}$ reagieren.

Ein ähnlicher Mechanismus für die Reaktion zweier HNO-Moleküle wurde schon von Hoffmann et al. /96/ auf Grund semiempirischer Rechnungen postuliert.

Wegen der Struktur des elektronischen Spektrums von Nitramid kann das Molekül nur im ultravioletten Bereich des Spektrums bestrahlt werden. Es wird also zwangsläufig eine recht grosse Energie auf das Molekül gegeben. Dies dürfte mit ein Grund sein, dass keine genügend grosse Akkumulierung von Zwischenprodukten erreicht werden kann, um eine IR-spektroskopische Analyse durchführen zu können. Ein weiterer Grund liegt sicher darin,

Tabelle 21
Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des Komplexes von cis-ONNO mit Wasserstoff in einer Stickstoffmatrix

NO, NO /92/	NO, NO H ₂ (D ₂) diese Arbeit	¹⁵ NO, NO /92/	¹⁵ NO, NO H ₂ (D ₂) diese Arbeit
1870	1863	1857	1850
	1765		1747
1776	1763	1756	1745

Tabelle 22
Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des Komplexes von Distickstoffoxid mit Wasser¹⁾ in einer Stickstoffmatrix

N ₂ O-Monomer /91/	N ₂ O H ₂ O (D ₂ O) diese Arbeit	¹⁵ NNO-Monomer /91/	¹⁵ NNO H ₂ O (D ₂ O) diese Arbeit	N ¹⁵ NO H ₂ O (D ₂ O) diese Arbeit
2235.9	2242	2213.5	2220.1	2196.3
1291.3	1297.5	1276.3	1281.7	1287.1
589.1	589.1	585.7	585.7	576.1

¹⁾ Absorptionen des komplexierten Wassers: ν_3 wird durch die Frequenz des Monomeren (3641cm^{-1}) verdeckt, $\nu_2=1605\text{cm}^{-1}$, komplexiertes D₂O: nur ν_2 wurde gefunden: 1183cm^{-1} .

Die Frequenzen des Monomeren /90/ liegen bei: $\nu_3=3277$, $\nu_4=3695$, $\nu_5=1598\text{cm}^{-1}$; D₂O: $\nu_3=2766$, $\nu_4=2655$, $\nu_5=1179\text{cm}^{-1}$.
a) wird wahrscheinlich durch eine Absorption bei 1294.3cm^{-1} verdeckt

b) zu schwach um detektiert werden zu können

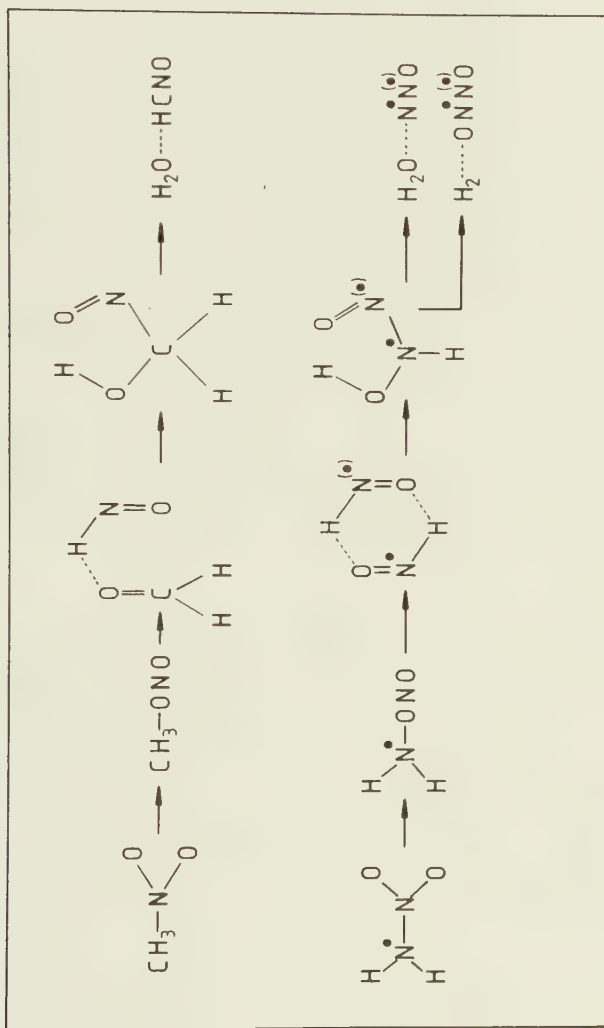


Abb. 17: Reaktionsmechanismus des photochemischen Zerfalles von Nitromethan und postulierter Mechanismus für Nitramid.

dass Nitrite, Nitrosoverbindungen /97/ und auch HNO /58/ im Wellenlängenbereich der Bestrahlung ebenfalls absorbieren und somit sekundäre photochemische Reaktionen auftreten können.

Immerhin konnten nach kurzen Bestrahlungszeiten eine ganze Reihe sehr schwacher IR-Absorptionen beobachtet werden. Für NH_2NO_2 ($^{15}\text{NH}_2\text{NO}_2$) lagen die stärksten dieser Banden bei den Frequenzen 1656 (1655.3), 1360.5 (1352), 1037 (1036), 899 (892), 677.5 (677.5) und 517.5 (517.5). Die Existenz gewisser Zwischenprodukte kann demnach nicht angezweifelt werden.

Die Schwingung bei 1656 cm^{-1} , die bei Deuterierung um 1.5 cm^{-1} verschoben wird, deren Lage sich aber nach ^{15}N -Markierung nicht ändert, ist sehr charakteristisch für eine $\text{N}=\text{O}$ -Streckschwingung eines Nitrites in der trans-Konformation. So liegt diese Schwingung für trans- CH_3ONO bei 1665 cm^{-1} , während sie für das cis-Konformere bei 1613 cm^{-1} liegt /93,98/. Diese Absorption könnte demnach dem Transienten NH_2ONO zugeschrieben werden. Die trans-Form wäre hier auch durchaus zu erwarten, wird doch auch bei der Photolyse von Nitromethan bei 270 nm /93/ hauptsächlich trans-Methylnitrit gebildet.

Der photochemische Zerfall von Nitramid führt somit zu den Endprodukten $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NO})_2 + \text{H}_2$. Für das Auftreten von Zwischenprodukten bestehen zwar Evidenzen, eine saubere Zuordnung solcher durch Transienten hervorgerufenen IR-Absorptionen war jedoch nicht möglich. Das besonders interessierende HNO -Dimere, das auch im postulierten Reaktionsmechanismus als Zwischenprodukt auftaucht, konnte direkt nicht nachgewiesen werden. Mögliche Geometrien eines solchen Dimeren werden im nächsten Kapitel kurz diskutiert.

5. DIMERE VON HNO

Um Aussagen über die mögliche Struktur eines HNO-Dimeren treffen zu können, wurden an verschiedenen willkürlichen Anfangsgeometrien Strukturrelaxationen mit ab-initio Rechnungen ausgeführt. Für diese Rechnungen wurde wiederum der bereits erwähnte Standardbasissatz verwendet. Die Untersuchung beschränkte sich auf planare Geometrien. Für die meisten geometrischen Anordnungen wurden nur die intermolekularen Parameter optimiert, währenddem die Geometrie der beiden HNO-Bruchstücke der optimierten Geometrie des Monomeren entsprach. Die gefundenen stabilen Konfigurationen sind in Abb. 18 dargestellt. Die grösste Stabilisierungsenergie ergibt sich tatsächlich für eine symmetrische, cyclische Struktur (I).

Zu den Geometrien (III) und (IV) ist folgendes anzuführen: Die cis- oder trans- Annäherung zweier HNO Moleküle im Grundzustand ist repulsiv /96/ (Abb. 19). Werden jedoch die Besetzungszahlen der Symmetrieorbitale verändert, so werden die aufgeführten Minima gefunden. Dies bedeutet also, dass eine solche Struktur offenbar nur gebildet werden kann, wenn zwei elektronisch angeregte HNO Moleküle aufeinandertreffen. Der NN-Bindungsabstand dieser Geometrien ($\approx 1.24 \text{ \AA}$) deutet auf einen starken Doppelbindungsanteil hin. Die Energien dieser Moleküle sind bedeutend höher als diejenige zweier HNO Moleküle im Grundzustand.

Die stabilste Geometrie, die Ringstruktur, wurde einer vollständigen Optimierung unterzogen; dies jedoch immer noch unter der Annahme einer planaren Anordnung aller Atome. Die Resultate sind in Tabelle 23 aufgeführt. Demnach scheint die NH-Bindung im Komplex gegenüber der freien Spezies leicht verkürzt zu sein. Parallel dazu wird, wie schon für einen vergleichbaren Komplex zwischen HNO und Formaldehyd gezeigt wurde, die Kraftkonstante der NH-Streckschwingung durch die Komplexierung vergrössert. Während sie für freies HNO zu $5.43 \text{ mdyn \AA}^{-1}$ berechnet wurde (SCF-Niveau), beträgt deren Wert im Komplex $5.91 \text{ mdyn \AA}^{-1}$. Dies führt zu einem Verhältnis $k_{\text{N-H}}(\text{Komplex}) : k_{\text{N-H}}(\text{Monomer})$ von 1.087, das wesentlich grösser ist als der entsprechende Wert für den Komplex zwischen HNO und

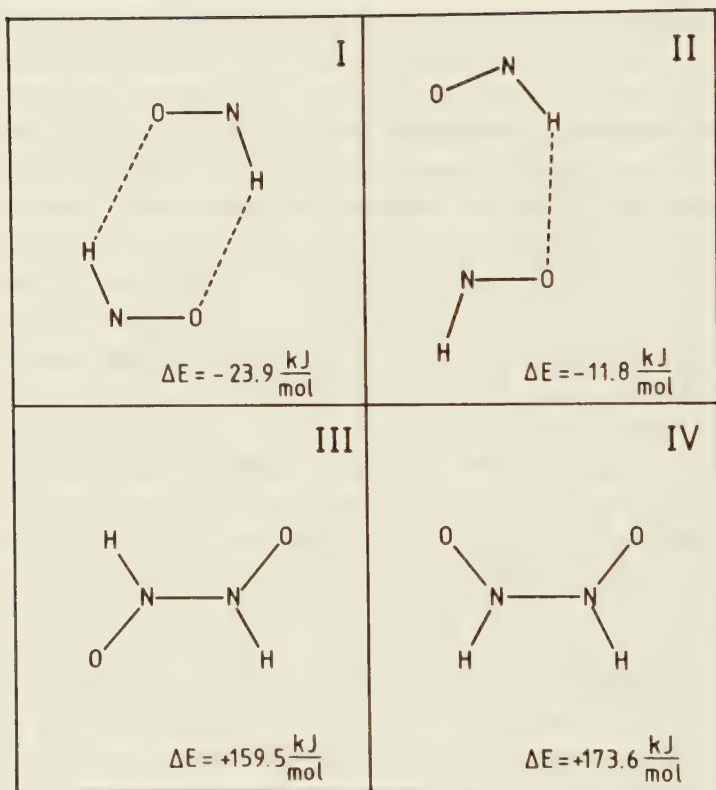


Abb. 18: Mit ab-initio Rechnungen optimierte Konfigurationen des Komplexes zweier HNO Moleküle. Alle Strukturen sind planar.

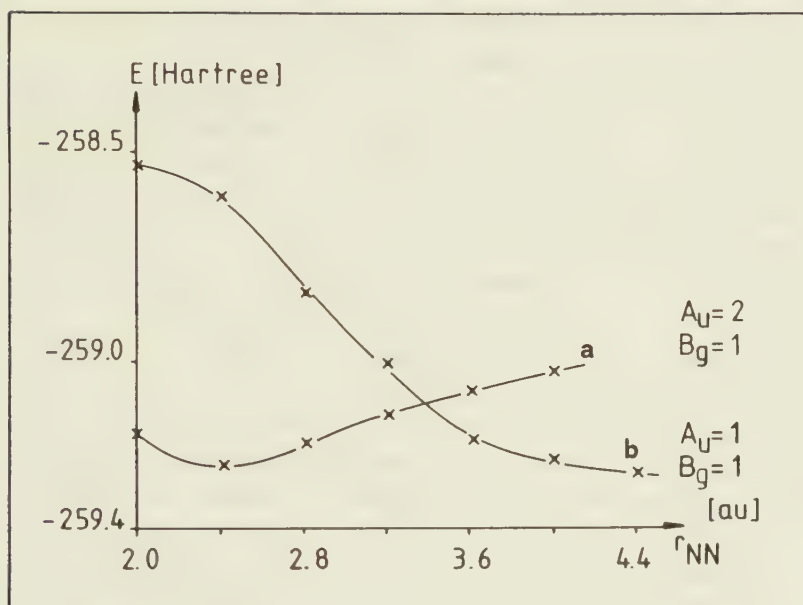


Abb. 19: Energiediagramm für die Annäherung zweier HNO Moleküle im angeregten Zustand a) und im Grundzustand b).

Formaldehyd (1.028). Sowohl diese Tatsache als auch die grössere Stabilisierungsenergie deuten auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülen hin.

Tabelle 23:

Optimierte Geometrien für HNO sowie für den energetisch stabilsten Komplex zwischen zwei HNO Molekülen.

	Exp./99/	Ber.	Komplex
<u>Intramolekulare Parameter</u>			
HNO			
$R_{\text{NH}}(\text{\AA})$	1.063	1.042	1.034
$r_{\text{NO}}(\text{\AA})$	1.210	1.170	1.176
$\angle_{\text{HNO}}(\text{Grad})$	108.0	108.9	108.2
<u>Intermolekulare Parameter</u>			
<u>des Komplexes</u>			
$R_{\text{O}\cdots\text{H}}(\text{\AA})$		2.276	
$\angle_{\text{NOH}}(\text{Grad})$		114.8	
$\angle_{\text{OHN}}(\text{Grad})$		137.0	

Die berechnete Energie für HNO beträgt -129.65324 Hartree, diejenige für den Komplex -259.31559 Hartree.

VII. LITERATURVERZEICHNIS

Literatur zur Einleitung:

- 1a. G.N.Lewis, D.Lipkin and T.T.Magel, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 3005
- b. E.Whittle, D.A.Dows and G.C.Pimentel, J. Chem. Phys. 22 (1954) 1943
- c. T.E.Gough, D.G.Knight and G.Scoles, Chem. Phys. Lett. 97 (1983) 155

Allgemeine Literatur zur Matrixspektroskopie:

- 2a. R.P.Müller, Dissertation, Universität Zürich (1983) und Referenzen
 - b. B.Meyer, Low Temperature Spectroscopy (American Elsevier Publ. Co., New York 1971)
 - c. H.E.Hallam, Vibrational Spectroscopy of Trapped Species (John Wiley & Sons, London 1973)
-
3. P.W.Schenk, Ber.75.1, Abteilung B (1942) 94
 4. C.A.Marlies, V.K.LaMer und J.Greenspan, Inorganic Syntheses Vol. 1 (McGraw-Hill, New York 1939)

Ausgewählte Literatur zur Quantenchemie:

- 5a. A.Szabo und N.S.Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory (MacMillan, New York 1982)
- b. G.H.F.Diercksen, A.Veillard, B.T.Sutcliffe (Editors), Computational Molecular Physics, NATO Advanced Studies Series Vol.15 (D.Reidel Publ. Co., Dordrecht und Boston 1975)
- c. R.Daudel, G.Leroy, D.Peeters, M.Sana, Quantum Chemistry (John Wiley & Sons, New York 1983)

- d. G.H.F.Diercksen und S.Wilson (Editors), *Methods in Computational Molecular Physics*, NATO Advanced Studies Series Vol.113 (D.Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1983)
6. M.Weissbluth, *Atoms and Molecules* (Academic Press, New York 1978)
7. E.R.Davidson, in: *The World of Quantum Chemistry*, eds. R.Daudel und B.Pullman (Reidel, Dordrecht 1974)
8. S.Huzinaga, *Approximate Atomic Functions I* (University of Alberta, Canada 1971)
- 9a. M.Dupuis, J.Rys und H.F.King, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 111
b. J.Rys, M.Dupuis und H.F.King, *J. Comp. Chem.* 4 (1983) 154
10. R.M.Pitzer, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 3111
11. H.Lischka, R.Shepard, F.B.Brown und I.Shavitt, *Int. J. Quantum Chem.Symp.* 15 (1981) 91
12. I.Shavitt, *Annual Report to NASA Ames Research Center*, June 1979
13. R.Shepard, I.Shavitt und J.Simons, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 543

Ausgewählte Literatur zur Normalkoordinatenanalyse:

- 14a. E.B.Wilson, Jr., J.C.Decius und P.C.Cross, *Molecular Vibrations* (McGraw-Hill, New York 1955)
b. S.Califano, *Vibrational States* (John Wiley & Sons, New York 1976)
c. P.Gans, *Vibrating Molecules* (Chapman und Hall LTD, London 1971)
d. G.Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton 1945)
15. H.Hunziker, *J. Mol. Spectry.* 17 (1965) 131
16. H.Hollenstein und Hs.H.Günthard, *J. Mol. Spectry.* 84 (1980) 457
17. J.L.Duncan, *Molecular Spectroscopy*, Vol.3, Part 2 (The Chemical Society, Burlington House, London 1975)
18. J.M.Allegretti und A.J.Merer, *Can. J. Phys.* 50 (1972) 404

19. P.O.Tchir und R.D.Spratley, Can. J. Chem. 53 (1975) 2311
20. P.O.Tchir und R.D.Spratley, Can. J. Chem. 53 (1975) 2318
21. P.O.Tchir und R.D.Spratley, Can. J. Chem. 53 (1975) 2331
22. H.Niki, P.D.Maker, C.M.Savage und L.P.Breitenbach, J. Phys. Chem 87 (1983) 7
23. D.H.Christensen, N.Rastrup-Andersen, D.Jones, P.Klaboe und E.R.Lippincott, Spectrochim. Acta 24A (1968) 1581
24. R.P.Müller und J.R.Huber, J. Phys. Chem. 88 (1984) 1605
25. B.Bak, N.A.Kristiansen und H.Johanson, J. Mol. Struct. 100 (1983) 453
26. B.P.Winnewisser und W.H.Hocking, J. Phys. Chem. 84 (1980) 1771
27. R.P.Müller, M.Nonella, P.Russegger und J.R.Huber, Chem. Phys. 87 (1984) 351
28. R.T.Hall und G.C.Pimentel, J. Chem. Phys. 38 (1963) 1889
29. G.E.McGraw, D.L.Bernitt und I.C.Hisatsune, J. Chem. Phys. 45 (1966) 1392
30. P.Felder, T.K.Ha, A.M.Dwiwedi und Hs.H.Günthard, Spectrochim. Acta 37A (1981) 337
31. P.N.Ghosh und Hs.H.Günthard, Spectrochim. Acta 37A (1981) 1055
32. H.Hollenstein und Hs.H.Günthard, J. Mol. Spectry. 84 (1980) 457
33. R.P.Müller, J.R.Huber und H.Hollenstein, J. Mol. Spectry. 104 (1984) 209
34. J.D.Baldeschieler und G.C.Pimentel, J. Chem. Phys. 33 (1960) 1008
35. D.A.McDonnald und J.S.Shirk, J. Chem. Phys. 77 (1982) 2355
36. A.E.Shirk und J.S.Shirk, Chem. Phys. Letters 97 (1983) 549
37. M.Nonella und J.R.Huber, in Vorbereitung
38. W.H.Hocking und B.P.Winnewisser, Z. Naturforschung A32 (1977) 1108
- 39a. W.Meyer, P.Botschwina und P.Burton, J. Chem. Phys. im Druck
 - b. P.Botschwina, Habilitationsschrift, Universität Kaiserslautern (1984)
 - c. P.Botschwina, P.Se bald und J.P.Maier, Chem. Phys. Letters 114 (1985) 353
40. P.Pulay und F.Török, J. Mol. Struct. 29 (1975) 239 und Referenzen
41. A.G.Turner, Inorg. Chim. Acta 84 (1984) 85
42. J.J.Oleksik und A.G.Turner, Inorg. Chim. Acta 59 (1982) 165

- 43a. M.J.S.Dewar und W.Thiel, J. Amer. Chem. Soc. 99 (1977) 4899 und Referenzen
- 43b. Programmpaket MOPAC, QCPE455
44. C.E.Dykstra, Ann. Rev. Phys. Chem. 32 (1981) 25
- 45a. W.Meyer, J. Chem. Phys. 64 (1976) 2901
- b. C.E.Dykstra, H.F.Schaefer und W.Meyer, J. Chem. Phys. 65 (1976) 2740
46. H.Lischka und A.Karpfen, Chem. Phys. im Druck
- 47a. P.Pulay in 'Applications of Electronic Structure Theory' (H.F. Schaefer III, Ed.)pp.170-179, (Plenum, New York 1977)
- b. G.Fogarasi und P.Pulay in 'Annual Review of Physical Chemistry Vol.35 (B.S.Rabinovitch, Ed.) pp.191-213 (Annual Reviews Inc., Palo Alto 1984)
48. H.M.Smallwood, J. Am. Chem. Soc. 51 (1929) 1985
49. P.Harteck, Ber. 66 (1933) 423
50. C.H.Purkis und H.W.Thompson, Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 1466
51. F.W.Dalby, Can. J. Phys. 36 (1958) 1336
52. G.W.Robinson und M.McCarty, Jr., J. Chem. Phys. 28 (1958) 350
53. H.W.Brown und G.C.Pimentel, J. Chem. Phys. 29 (1958) 883
54. M.E.Jacox und D.E.Milligan, J. Mol. Spectry. 48 (1973) 536
55. P.N.Clough, B.A.Thrush, D.A.Ramsay und J.G.Stamper, Chem. Phys. Lett. 23 (1973) 155
56. J.L.Bancroft, J.M.Hollas und D.A.Ramsay, Can. J. Phys. 40 (1962) 322
57. P.A.Freeman, Chem. Phys. Lett. 44 (1976) 605
58. A.B.Callear und P.M.Wood, Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 3399
59. R.P.Müller, P.Russeger und J.R.Huber, Chem. Phys. 70 (1982) 281
60. M.E.Jacox und F.L.Rook, J. Phys. Chem. 86 (1982) 2899
61. R.P.Müller, S.Murata und J.R.Huber, Chem. Phys. 66 (1982) 237
62. R.P.Müller, S.Murata, M.Nonella und J.R.Huber, Helv. Chim. Acta 67 (1984) 953
- 63a. S.Saito und K.Takagi, J. Mol. Spectry. 47 (1973) 49
- b. S.Saito und K.Takagi, Astrophys. J. 175 (1972) L47
- c. S.Saito und K.Takagi, J. Mol. Spectry. 44 (1972) 81

64. D.H.R.Barton, R.H.Hesse, M.M.Pechet und L.C.Smith, J. Chem. Soc. Perkin Trans.1 (1979) 1159
65. M.N.Huges, Quart. Rev. 22 (1968) 1
66. F.C.Kohout und F.W.Lampe, J. Chem. Phys. 46 (1967) 4075
67. A.B.Callear und P.W.Carr, J. Chem. Soc. Faraday II 71 (1975) 1603
68. O.P.Strausz und H.E.Gunning, Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 347
69. J.D.Ray und R.A.Ogg, Jr., J. Chem. Phys. 60 (1956) 1460
70. P.Vast, Bull. Soc. Chim. France 6 (1970) 2136
71. J.Thiele und A.Lachmann, Ann. Chem. 288 (1895) 267
72. J.K.Tyler, J. Mol. Spectry. 11 (1963) 39
73. C.A.Beevers und A.F.Trotman-Dickenson, Acta Cryst. 10 (1957) 34
74. M.Davies und N.Jonathan, Trans. Faraday Soc. 4 (1950) 469
75. K.W.H.Kohlrausch und H.Wittek, Acta Physica Austriaca 1 (1948) 292
76. K.Kaya, K.Kuwata und S.Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan 37 (1964) 1055
77. J.Stals, C.G.Barracough und A.S.Buchanan, Trans. Faraday Soc. 65 (1969) 904
78. P.G.Puranik und L.Sirdeshmukh, Ind. J. Pure Applied Phys. 7 (1969) 790
79. S.J.Turner, Dissertation, Melbourne, (1967)
80. A.R.Farminer und G.A.Webb, J. Mol. Struct. 27 (1975) 417
81. B.J.Duke, J. Mol. Struct. 50 (1978) 109 und Referenzen
82. O.Gropen und P.N.Skancke, Acta Chem. Scandinavica 25 (1971) 1241
83. T.X.Xiang, L.M.Torres und W.A.Guillory, J. Chem. Phys. 83 (1985) 1623
84. Y.Tanaka und K.Machida, J. Mol. Spectry. 63 (1976) 306
85. A.Y.Hirakawa, M.Tsuboi und T.Shimanouchi, J. Chem. Phys. 57 (1972) 1236
86. O.Redlich, Z. Phys. Chem. B28 (1935) 371
87. P.A.Giguère und V.Schomaker, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 2025
88. P.Rademacher und W.Lüttke, Ber. Bunsengesellschaft 78 (1974) 1353 und Referenzen
89. E.Tannenbaum, R.J.Myers und W.D.Gwinn, J. Chem. Phys. 25 (1956)

90. R.M.Bentwood, A.J.Barnes und W.J.Orville-Thomas, J. Mol. Spectry. 84 (1980) 391
91. D.F.Smith Jr., J.Overend, R.C.Spiker und L.Andrews, Spectrochim. Acta 28A (1972) 87
92. W.A.Guillory und C.E.Hunter, J. Chem. Phys. 50 (1969) 3516
93. R.P.Müller und J.R.Huber, Rev. Chem. Intermed. 5 (1984) 423 und Referenzen
94. M.Hawkins und A.J.Downs, J. Phys. Chem. 88 (1984) 1527
95. M.E.Jacox, J. Phys. Chem. 88 (1984) 3373
96. R.Hoffmann, R.Gleiter und F.B.Mallory, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 1460
97. C.N.R.Rao, in 'The chemistry of the nitro- and nitroso groups' (H.Feurer, Ed., Interscience Publ., New York 1969)
98. P.N.Ghosh und Hs.H.Günthard, Spectrochim. Acta 37A (1981) 1055
99. Table of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Special Publication No 11 (L.E. Sutton, Ed., The Chemical Society, London 1958 und Supplement 1965)
100. P.Bischof, QCPE 11 383 (1979)

LEBENS LAUF

Am 24. Juli 1957 wurde ich, Marco Ugo Nonella, als Bürger von S. Antonino (TI) in Zürich geboren. Nach dem Besuch der Primar- und Sekundarschule in Kilchberg trat ich im Frühling 1973 ins Mathematisch- Naturwissenschaftliche Gymnasium Rämibühl in Zürich ein, wo ich im Herbst 1977 die Matura (Typus C) erwarb. Anschliessend immatrikulierte ich mich an der Universität Zürich für das Chemiestudium, das ich im Oktober 1982 mit einer Diplomarbeit auf dem Gebiet der physikalischen Chemie abschloss. Im Januar 1983 wurde mit der vorliegenden Promotionsarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. J.Robert Huber an der Universität Zürich begonnen, wo ich immer noch als Assistent im physikalisch-chemischen Praktikum für Biologen angestellt bin.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen, Uebungen und Praktika bei den folgenden Professoren und Dozenten: J.H.Ammeter, W.Arndt, E.Batschelet, Ph.Christen, A.S.Dreiding, E.Dubler, R.Eggli, C.H.Eugster, H.Fischer, R.Grauer, J.R.Günter, H.J.Hediger, M.Hesse, R.Hollenstein, J.R.Huber, R.Humbel, J.Kägi, W.Kündig, K.Lendi, K.de Lorenzo, W.Ludwig, V.Meyer, U.Niederer, H.R.Oswald, H.Paul, W.v.Philipsborn, P.Russegger, E.Spaling, H. Stafast, A.Steiner, N.Straumann, S.Veprek, M.Visconti, G.Wagnière, F.Waldner und an der ETH-Zürich bei T.K.Ha.

